

N° D'ORDRE :
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
(mention Sciences)

PAR

JOSEPHE GUELFY

Licenciée ès sciences
Ingénieur-Chimiste
Pharmacien

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'Effet Raman dans la série des Cyclanones.

2^{me} THÈSE. — Obtention industrielle des métaux alcalins.

Soutenues le

1938 devant la Commission d'examens

MM. GODECHOT	<i>Président.</i>
CARRIÈRE	} <i>Assesseurs.</i>
Mlle CAUQUIL	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1938

**Contribution à l'étude
de l'Effet Raman
dans la série des Cyclanones**

N^o D'ORDRE :
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
(mention Sciences)

PAR

JOSEPHE GUELFİ

Licenciée ès sciences

Ingénieur-Chimiste

Pharmacien

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'Effet Raman dans la série des Cyclanones.

2^{me} THÈSE. — Obtention industrielle des métaux alcalins.

Soutenues le 1938 devant la Commission d'examens

MM. GODECHOT,..... *Président.*

CARRIÈRE } *Assesseurs.*

Mlle CAUQUIL }



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1938

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Correspondant de l'Institut, Professeur de Chimie.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... { E. FABRY, O. DUBOSQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, E. BATAILLON, R. JACQUES,
J. PAVILLARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maître de Conférences honoraire F. MOURGUES.

MM.

<i>Professeurs</i> ..	{	G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		J. DURAND	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
		Ch. BOUHET	Physique.
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale.		
M. THORAL,	Géologie		

MM.

Maîtres de Conférences. F. VASILESCO..... Mathématiques.
O. TUZET (Mlle) Zoologie
P. CHATELAIN Minéralogie.

MM.

Secrétaire A. BABY.
Secrétaire honoraire... L. DUBOIS.



Membres du Jury :

MM. GODECHOT..... *Président.*

CARRIÈRE	}	<i>Assesseurs.</i>
Mlle CAUQUIL		

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

MEIS ET AMICIS

A MON MAITRE

MONSIEUR MARCEL GODECHOT

Officier de la Légion d'Honneur,
Membre correspondant de l'Institut,
Doyen de la Faculté des Sciences
et Directeur de l'Institut de Chimie de Montpellier.

JOSÉPHE GUELFİ

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'application de l'Effet Raman à l'étude des problèmes variés qui se rencontrent dans le domaine de la Chimie organique s'étend de plus en plus. Nombreux sont les chercheurs qui, en France et à l'étranger, ont utilisé ce nouveau mode d'investigation pour éclaircir soit la constitution, soit certains phénomènes d'équilibre tels qu'on rencontre dans certaines synthèses. Sans vouloir citer tous les auteurs des travaux relatifs à l'introduction de l'Effet Raman en chimie organique, qu'il nous soit permis de citer tout d'abord l'excellent ouvrage sur ce sujet, paru en 1931 sous la signature de KOHLRAUSCH : « Der Smekal Raman Effekt ».

Aujourd'hui, on considère à juste titre que le spectre Raman d'un composé chimique, assez facile à obtenir, même lorsqu'on dispose de peu de substance (quelques centimètres cubes suffisent), constitue un ensemble de données caractéristiques de la substance étudiée, dont la précision est comparable à celle des constances physiques les meilleures.

Les travaux de MM. CABANNES et DAURE, BOURGUEL, MM. DUPONT et ses collaborateurs, MM. GODCHOT, CANALS et Mlle CAUQUIL, ont certainement montré tout le bénéfice que l'on pouvait retirer d'une telle application.

Sur les conseils de M. le Doyen GODCHOT, il m'a paru intéressant de compléter les travaux qu'il avait faits en collaboration avec M. CANALS et Mlle CAUQUIL sur l'effet Raman en série cyclanique ; en particulier, il était normal de penser qu'une étude portant sur les cyclanonès pouvait être poursuivie et l'on pouvait se demander si la fréquence correspondant à la fonction $C=O$ subissait des modifications plus ou moins importantes suivant le cycle auquel elle appartenait ou suivant que cette fonction était extranucléaire ou non.

Un travail de M. PIAUX (1) d'une part et un autre de Mlle BIQUARD (2 et 3) ont déjà fait apparaître quelques indications à ce sujet sans aborder d'autres cycles que les cycles en C_5 , C_6 , C_7 .

Etant à même de préparer certaines nouvelles cétones en C_7 et d'utiliser même des cétones en C_8 que j'ai pu préparer à nouveau dans le laboratoire de M. le Doyen GODCHOT, j'ai pu arriver à comparer entre eux vingt-deux spectres de cétones cyclaniques.

* *
* *

Notre travail comprendra quatre parties.

Dans une première partie nous indiquerons l'obtention des matières premières, toutes préparées dans le laboratoire de M. le Doyen GODCHOT, soit par lui et ses collaborateurs, soit par nous sous sa haute direction.

La deuxième partie rappellera la partie théorique et technique de l'appareil Raman.

Dans la troisième partie nous exposerons les résultats trouvés au cours de nos recherches et nous en tirerons les conclusions qui nous ont paru intéressantes dans une quatrième partie.

PREMIÈRE PARTIE

OBTENTION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Chapitre I : *Cétones cyclopentaniques.*

I. — Cyclopentanone.

II. — Homologues méthylés de la cyclopentanone.

a) Méthyl₂cyclopentanone.

b) Méthyl₃cyclopentanone.

Chapitre II. : *Cétones cyclohexaniques.*

I. — Cyclohexanone.

II. — Homologues méthylés de la cyclohexanone.

a) Méthyl₂cyclohexanone.

b) Méthyl₃cyclohexanone.

c) Méthyl₄cyclohexanone.

Chapitre III : *Cétones acétylcyclohexaniques.*

I. — Méthylcyclohexylcétone.

II. — Diméthylcyclohexylcétones.

Chapitre IV : *Cétones cycloheptaniques.*

I. — Cycloheptanone.

II. — Dérivés de la cycloheptanone.

A) Dérivés méthylés :

a) Méthylcycloheptanone.

b) Diméthylcycloheptanone.

c) Triméthylcycloheptanones.

B) Dérivés éthylés :

a) Éthylcycloheptanone.

b) Diéthylcycloheptanone.

Chapitre V : *Cétones cyclooctaniques.*

I. — Cyclooctanone.

II. — Méthylcyclooctanone.

DEUXIÈME PARTIE

L'Effet Raman.

I. — Généralités sur l'effet Raman.

II. — Caractères essentiels de l'effet Raman.

III. — Appareillage - Technique.

TROISIÈME PARTIE

Résultats.

QUATRIÈME PARTIE

Conclusions.

* * *

Toutes mes recherches ont été faites dans le laboratoire de mon Maître, Monsieur GODECHOT, dont je suis heureuse et fière d'être l'élève. Je voudrais lui exprimer ici ma gratitude profonde. L'insigne privilège qu'il m'a réservé en me recevant dans son propre laboratoire, son affectueuse bienveillance et la grande sollicitude dont il m'a donné tant de preuves m'engagent à une reconnaissance toute particulière.

J'ai donné tout son prix à sa haute direction et j'ai compris, en travaillant près de lui, la valeur d'une généreuse simplicité et la joie enrichissante de la recherche patiente et désintéressée.

Je veux aussi assurer de ma reconnaissance Mlle CAUQUIL, qui m'a initiée à la recherche et plus spécialement préparée à la technique si délicate de l'Effet Raman qui me fut si précieuse pour mener à bien mon travail.

Je suis également heureuse de remercier Messieurs les Professeurs CARRIÈRE, DURAND et GAY, dont j'ai apprécié les savantes leçons. Elles m'ont élargi infiniment l'horizon de la chimie et m'y ont vivement attachée.

J'exprime particulièrement ma gratitude à Messieurs HUMBERT, JACQUES, CABANNES et à tous mes autres Maîtres de la Faculté des Sciences à qui je dois une grande partie de ma formation scientifique.

C'est avec plaisir que je dis également ma reconnaissance à M. ASTRUC, Doyen de la Faculté de Pharmacie, MM. CANALS, JUILLET, FAUCON, HOLLANDE, MOUSSERON, JAULMES, professeurs qui pendant le temps que j'ai passé à la Faculté de Pharmacie ont donné à mon travail une direction sûre et éclairée.

Je tiens par ailleurs à adresser mes remerciements à la Fondation SCHUTZENBERGER pour le généreux concours qu'elle m'a prêté et je voudrais lui exprimer ici ma gratitude toute particulière.

Je dirai enfin à M. Joseph BERNADAC combien j'ai apprécié sa grande obligeance et son expérience de technicien averti pour les services qu'il a bien voulu m'accorder dans la pratique courante du laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

OBTENTION des MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE I

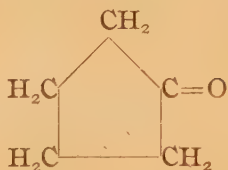
OBTENTION DES CÉTONES CYCLOPENTANIQUES

- 1) Cyclopentanone.
- 2) Homologues méthylés de la cyclopentanone.

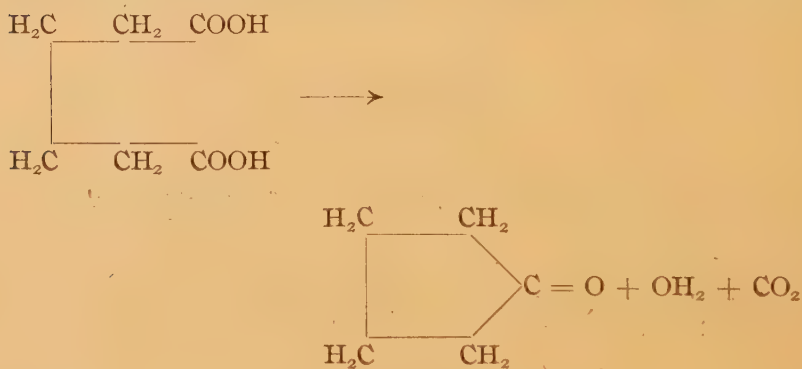
1) Cyclopentanone.

Les spectres Raman de la cyclopentanone et de ses homologues monométhylés ont été étudiés par M. L. PIAUX (1). Nous rappellerons simplement ici l'obtention de la cyclopentanone, qui a été préparée souvent et en grande quantité dans le laboratoire de M. Godchot en collaboration avec M. Taboury (4) dès 1912. Cette obtention devait plus tard être facilitée du fait que le cyclohexanol est devenu un produit industriel et que l'acide adipique résultant de son oxydation est maintenant un produit des plus courants. Il en est de même, du reste, pour la méthyl₃cyclopentanone obtenue par décomposition à chaud de l'acide méthyl₃adipique ($d + 1$) en présence de baryte.

Obtention de la cyclopentanone.



La décomposition thermique (5) de l'acide adipique soit sous forme de sel, soit en présence d'anhydride acétique selon Blanc (6), fournit la cyclopentanone.

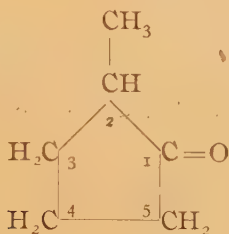


Le procédé le plus récent a été indiqué par Boedtker (7) :
200 gr. d'acide adipique sont chauffés en présence de 10 gr. de CO_3Ba dans un ballon à distillation, disposé à l'intérieur d'une marmite en fonte. On chauffe à 290° rapidement et l'on maintient la température au-dessous de 320° . La cyclopentanone distille. Le distillat lavé avec une solution de bicarbonate de soude, séché et distillé, fournit la cyclopentanone pure.

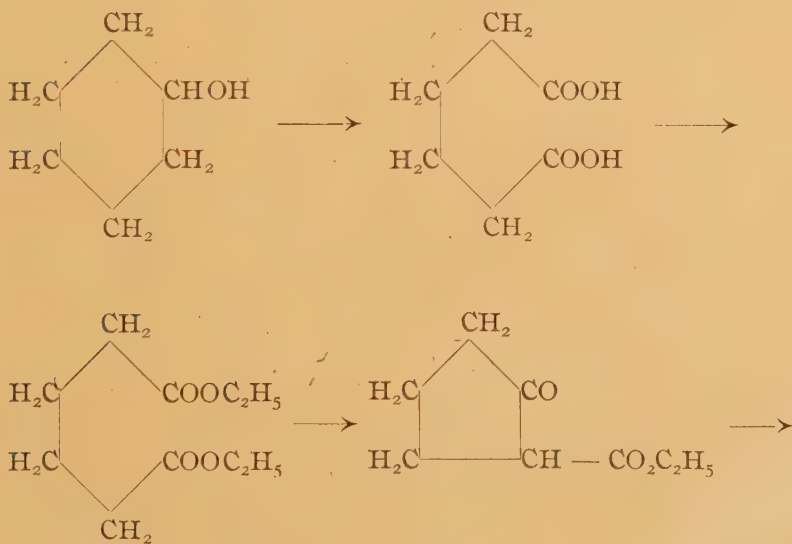
$$E_{767} = 131^\circ.$$

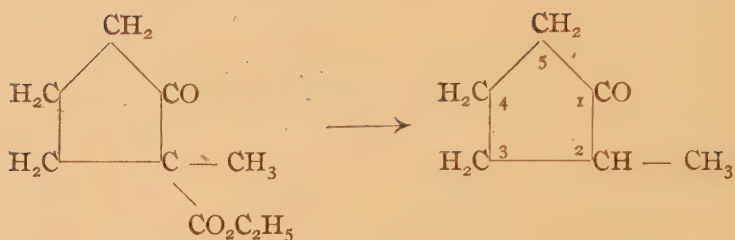
2) — Homologues méthylés de la cyclopentanone.

1) Dérivé méthyl₂cyclopentanone.

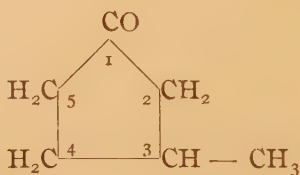


Ce dérivé a été préparé par M. L. Piaux (1) à partir de l'adipate d'éthyle, par cyclisation, méthylation, et saponification successives suivant la méthode de Bouveault (9)





2) Tout comme la cyclopentanone, le *dérivé méthyl₃ (d + l) cyclopentanone*



a été obtenu par la méthode classique indiquée précédemment et qui repose sur la calcination de l'acide méthyl₃adipique (d + l) avec la baryte.

CHAPITRE II

OBTENTION DES CÉTONES CYCLOHEXANIQUES

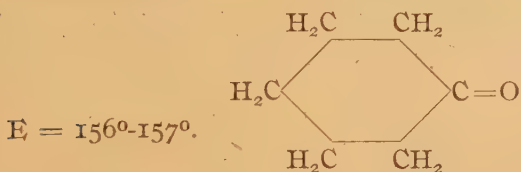
I. Cyclohexanone.

II. Homologues méthylés de la cyclohexanone.

I. — Cyclohexanone.

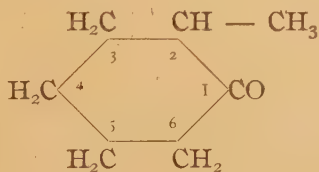
La cyclohexanone et ses dérivés monométhylés sont des produits que l'industrie prépare en grand aujourd'hui depuis les remarquables synthèses dues à Sabatier et Senderens.

1) Cyclohexanone.

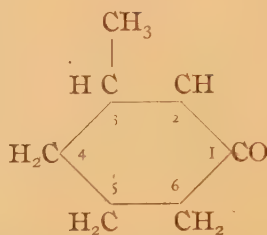


2) Dérivés méthylés.

a) Méthylcyclohexanone :

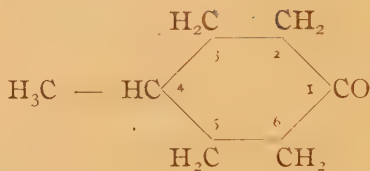


b) *Méthyl₃cyclohexanone* :



$$E = 169^{\circ}\text{--}170^{\circ}.$$

c) *Méthyl₄cyclohexanone* :



$$E = 169^{\circ}\text{--}170^{\circ}.$$

Les résultats des spectres Raman de ces composés nous ont été fournis par M. L. Piaux tout comme ceux de la série précédente.

CHAPITRE III

CÉTONES ACÉTYLCYCLOHEXANIQUES

I. — Acétylcyclohexane = Méthylcyclohexylcétone.

- 1) Préparation de l'alcool méthylcyclohexyl.
- 2) Oxydation de l'alcool.
- 3) Purification de la méthylcyclohexylcétone brute.
- 4) Régénération de la cétone.

II. — Homologues méthylés de l'acétylcyclohexane.

Diméthyl cyclohexylcétones.

I. *Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétones.*

A) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone actives

- α) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone active cis
- β) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone active trans

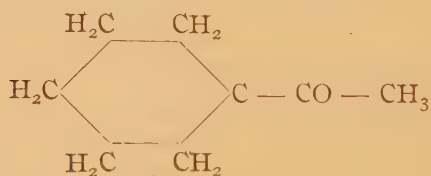
B) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone inactives :

- α) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone inactive cis,
- β) Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétone inactive trans.

2. *Diméthyl_{1,4}cyclohexylcétone.*

I. — **Méthylcyclohexylcétone** ou **Acétylcyclohexane**
ou encore **Hexahydroacétophénone.**

La méthylcyclohexylcétone ou acétocyclohexane a pour formule brute $C_8H_{16}O$ et pour formule développée :

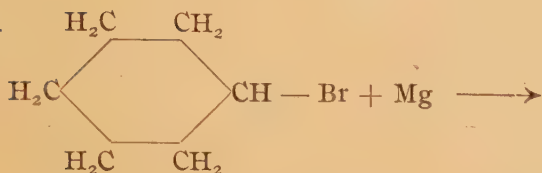


Elle correspond à l'hexahydroacétophénone de Darzens (10) qui l'a obtenue à partir de l'éther glycidique qui, après saponification, donne un acide dont la distillation dans le vide a conduit à l'hexahydroacétophénone.

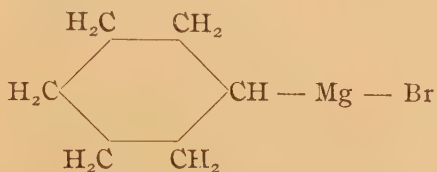
Principe : Partant d'un tout autre procédé, nous avons réalisé cette préparation par l'oxydation de l'alcool correspondant selon le procédé utilisé par d'autres chimistes et dont les différentes phases sont résumées ci-dessous :

Réactions : I. — OBTENTION DU CYCLOHEXYLCARBINOL :

1^o Préparation du bromure de cyclohexyl magnésium :

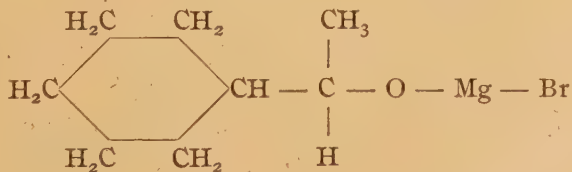
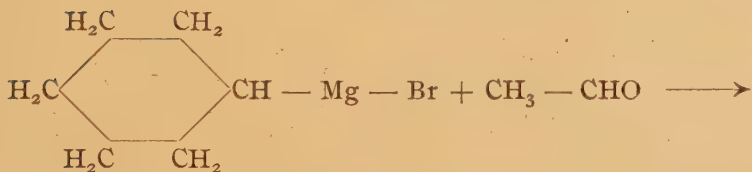


Bromure de cyclohexyle.

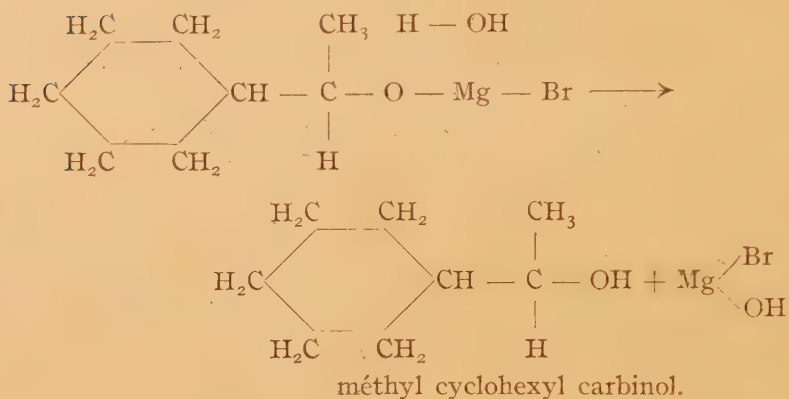


Bromure de cyclohexyl magnésium

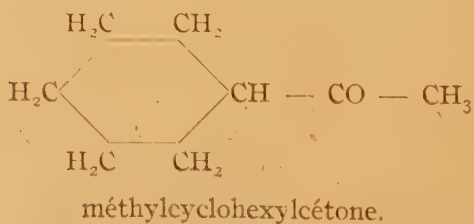
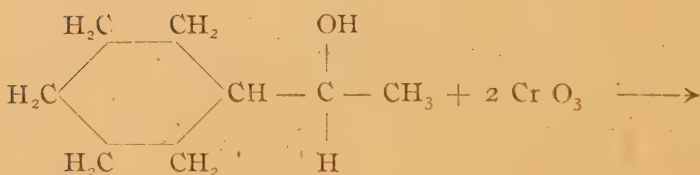
2^o Action de l'aldéhyde éthylique :



3° Décomposition de l'organo-magnésien par l'eau acidulée :



II. — OXYDATION DU MÉTHYLCYCLOHEXYLCARBINOL par l'anhydride chromique :



I. OBTENTION DU CYCLOHEXYLCARBINOL.

M. L. Bouveault (11) utilise l'hexahydrobenzène monochloré sur lequel il fait agir le magnésium, puis l'aldéhyde éthylique, tandis que Hell et Schaal (12) préparent cet alcool en faisant agir l'aldéhyde sur l'iodure de cyclohexylmagnésium.

Nous avons employé, ainsi que l'on fait M. Godchot et Mlle Cauquil, le bromure de cyclohexylmagnésium et en suivant le procédé de Grignard pour l'obtention du composé organo-magnésien.

Réactifs employés :

Bromure de cyclohexyle	180 gr.
Magnésium	26 gr.
Aldéhyde éthylique	46 gr.

Mode opératoire : Après avoir recouvert le magnésium d'éther absolu on ajoute une trace d'iode pour amorcer la réaction. Au moyen d'une ampoule à brome, on laisse tomber goutte à goutte le bromure de cyclohexyl étendu de son volume d'éther absolu. La réaction s'amorce facilement si l'on a soin de chauffer légèrement. On agite, et quand les composés mis en présence ne réagissent plus, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution intégrale du magnésium.

Après avoir refroidi, on ajoute petit à petit l'aldéhyde dilué dans deux fois son volume d'éther absolu. Il faut agiter tout en continuant à refroidir le ballon au moyen d'un jet d'eau.

Dès que l'effervescence est terminée, on chauffe au bain-marie environ un quart d'heure ou vingt minutes.

Le composé magnésien est projeté dans un ballon contenant de la glace pilée et additionné d'une solution d'acide sulfurique au 1/20^e pour dissoudre l'excès de magnésie. Après extraction à l'éther et distillation de l'éther, le résidu est distillé au vide.

75 gr. de méthylcyclohexylcarbinol distille à 87° sous 11 mm. de Hg:

II — OXYDATION DU CYCLOHEXYLMÉTHYLCARBINOL.

Au moyen du mélange chromosulfurique, Bouveault (11) oxyde l'alcool précédemment obtenu.

Nous avons réalisé cette oxydation par l'anhydride chromique en milieu acétique,

Réactifs utilisés :

75 gr. de cyclohexylméthylcarbinol,

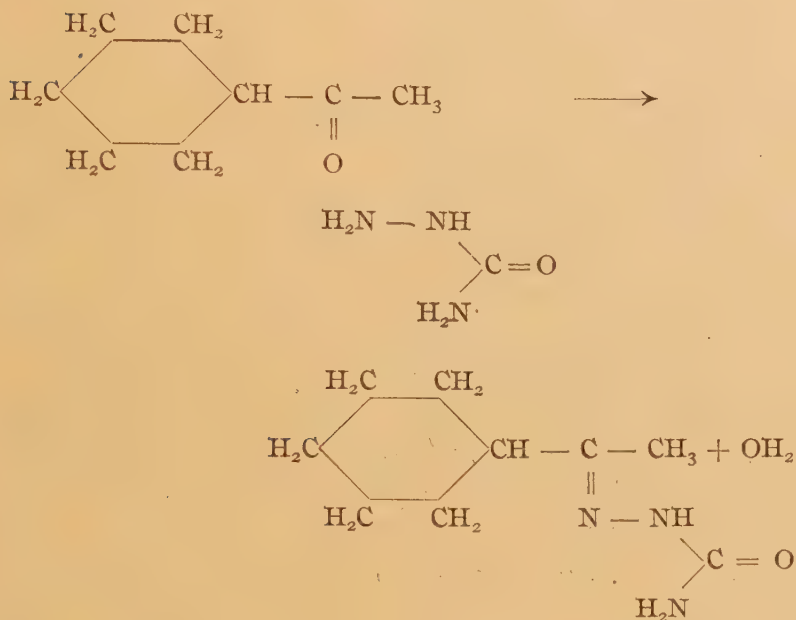
51 gr. d'anhydride chromique.

Technique : On dispose dans une fiole conique 75 gr. d'alcool dilué dans de l'acide acétique cristallisable. Après avoir chauffé au bain-marie on ajoute petit à petit 51 gr. d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau distillée et additionné d'acide acétique pour rendre le milieu homogène. Environ une demi-heure après le chauffage, le mélange devient vert foncé. On décante alors la solution verte et l'on procède à une extraction à l'éther. Après lavage à l'eau pour entraîner l'acide acétique, on neutralise au moyen d'une solution concentrée de bicarbonate de soude. La solution étherée est séchée sur du SO_4Na_2 anhydre, filtrée, et l'éther est chassé par distillation.

Le résidu est soumis à une distillation. On recueille 44 gr. de cétone passant entre 175° et 183° .

Purification de la cétone.

On purifie la cétone sous forme de semicarbazone suivant la réaction :



On prépare deux solutions : l'une, A, renferme 77 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 154 gr. d'acétate de sodium dissous dans un minimum d'eau ; l'autre, B, est constituée par 42 gr. de cétone diluée avec de l'alcool afin d'obtenir un milieu plus homogène.

On met la solution A au bain-marie et on y ajoute la solution B petit à petit, en agitant. Au bout de trois quarts d'heure, le produit de réaction précipite par l'eau et la réaction est terminée. Il faut alors diluer dans beaucoup d'eau et laisser déposer. Après essorage et cristallisation dans l'alcool absolu, nous avons obtenu un produit qui fond à 176-177° et qui est la semicarbazone de la *méthylcyclohexylcétone*.

Remarque : Bouveault obtient comme point de fusion de la semicarbazone de l'hexahydroacétophénone 175° , tandis que Darzens obtient 177° . Nous sommes donc en pleine concordance avec ce dernier chimiste.

Régénération de la cétone :

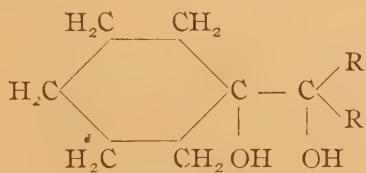
Un courant de vapeur d'eau entraîne la cétone contenue dans le mélange de :

63 gr. de semicarbazone de méthylcyclohexylcétone,
 $63 \times 3 = 189$ gr. d'acide oxalique,
350 cm³ d'eau distillée.

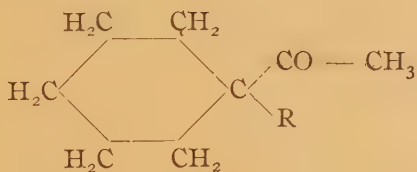
La fin de la réaction étant révélée par le fait qu'une prise d'essai ne donne plus de gouttelettes huileuses, on procède alors à une extraction de la cétone à l'éther. Après avoir lavé, séché sur SO_4Na_2 sec, filtré et distillé l'éther, le résidu est distillé. Le point d'ébullition de la méthylcyclohexylcétone est de 179° à la pression atmosphérique, ainsi que d'autres chimistes l'ont signalé également.

II. — Etude de certains homologues de l'acétylecyclohexane.

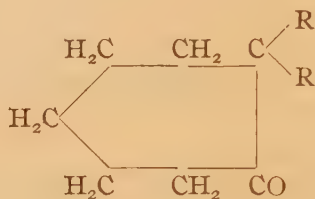
Pour atteindre certaines cétones cyclaniques, on peut aujourd'hui faire appel à certaines transpositions moléculaires, dont l'étude a été abordée il y a un certain nombre d'années déjà. En particulier, nous citerons tout spécialement les travaux en France de MM. Tarbouriech (14) et en Allemagne de Meerwein (15). Ces derniers reposent sur la déshydratation de certaines pinacones cyclaniques de formule générale :



cette déshydratation pouvant fournir deux cétones : l'une de formule cyclanique :



et l'autre de formule cycloheptanique :



Jusqu'en 1936 on n'avait pas envisagé la déshydratation de pinacones présentant une substitution dans le noyau cyclohexanique. Ce problème, abordé récemment par M. Godchot et Mlle Cauquil, devait leur permettre d'obtenir des homologues des deux sortes de cétones cyclanique et cycloheptanique, difficilement préparables par ailleurs puisqu'elles étaient inconnues avant eux.

Nous rappellerons ici brièvement les phases de la préparation des cétones ainsi obtenues par ces chimistes et je tiens à les remercier bien vivement de m'avoir permis d'utiliser les échantillons qu'ils ont bien voulu mettre à mon entière disposition en vue d'étudier leurs spectres et de les comparer aux cétones cyclaniques d'autres origines. Certains de ces spectres avaient été déterminés du reste déjà par M. Godchot et Mlle Cauquil, sans être encore publiés par eux, d'autres le furent par moi sous leur éclairée direction. Cette bienveillance nous a été précieuse puisque nous avons pu porter au nombre de vingt-deux les spectres figurant au troisième chapitre.

Homologues méthylés de l'acétyl cyclohexane.

DIMÉTHYLCYCLOHEXYLCÉTONES.

I. — DIMÉTHYL_{1,3}ACÉTYL₁CYCLOHEXANES

A) ACTIVE.

1° Préparation de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁carbonique₁actif.

a) Préparation de la méthyl₃cyclohexanone active ;

b) Action de KCN sur la méthyl₃cyclohexanone active ;

c) Action hydratante de ClH concentré.

2° Estérification de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁ par CH₃OH en milieu sulfurique.

3° Obtention de la méthyl₃cyclohexyl-isopropyl pinacone active.

4° Déshydratation de la méthyl₃cyclohexyl isopropyl pinacone active.

Séparation des cétones,

Etude des diverses cétones,

Constantes des diverses cétones.

B) INACTIVE (d + l).

Idem.

II. — DIMÉTHYL_{1,4}ACÉTYL₁CYCLOHEXANE.

1° Préparation de l'acide méthyl₄cyclohexanol₁ carbonique₁.

a) Action de KCN ;

b) Action de HCl concentré.

2° Estérification de l'acide méthyl₄cyclohexanol₁ carbonique₁.

3° Obtention de la méthyl₄cyclohexyl isopropyl pinacone.

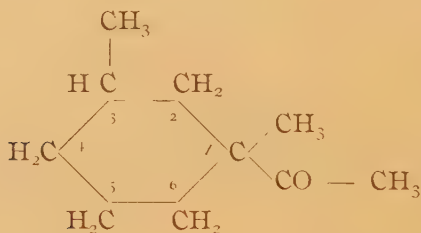
4° Déshydratation de la pinacone.

Dérivés de l'acétyl cyclohexane.

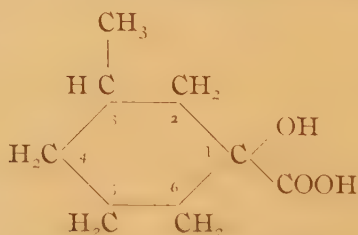
On peut obtenir des cétones actives ou inactives suivant que l'on part de la métaméthylcyclohexanone active (de la pulégone) ou inactive.

I. — DIMÉTHYL_{1,3}CYCLOHEXYL, CÉTONES.

A) ACTIVE.



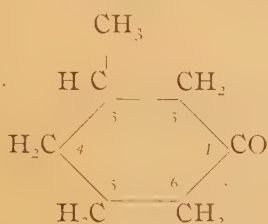
1° Préparation de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁ actif.



Par un procédé analogue à celui employé par Tarbouriech (14) en vue de l'obtention de l'acide cyclohexanol carbonique, M. Godchot et Mlle Cauquil obtiennent l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁ actif (17).

Principe : Le point de départ de cette préparation est la méthyl₃cyclohexanone active. L'action, en solution étherée, du cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de cette cétone et l'hydratation du nitrite par l'acide chlorhydrique concentré, fournissent l'acide désiré.

a) Obtention de la méthyl₃cyclohexanone active.



La pulégone technique renferme, à l'état de pureté satisfaisant, la méthyl₃isopropylidène cyclohexanone.

Pour obtenir la méthyl₃cyclohexanone active, il suffit de provoquer l'arrachement du groupement isopropylidénique. Divers agents furent utilisés : Wallach (18) utilise l'acide formique et l'eau en autoclave, tandis que Zelinsky (19) fait appel aux acides minéraux à diverses concentrations et pendant des temps variables. MM. Godchot, Mousseron et Richaud (20) suivent avec quelques modifications la méthode de Rupe (21).

Technique : 210 gr. de pulégone sont chauffés à l'ébullition avec 350 cm³ d'alcool à 95° et 140 gr. d'acide sulfurique au tiers, durant 72 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est alors traité par 4 fois son volume d'eau saturée de chlorure de sodium. Les cétones, en partie insolubilisées, sont décantées et l'on extrait la solution à l'éther. L'extrait étheré est alors lavé au bicarbonate de sodium en solution aqueuse, et distillé au bain-marié. Le résidu, rectifié à l'aide d'une colonne de 60 cm. de haut, remplie de billes de verre, donne au début

un mélange éthéro-alcoolique, puis un liquide distillant entre 100 et 150°, tandis que la méthyl₃cyclohexanone bout à 169° et fournit un rendement de 60 %.

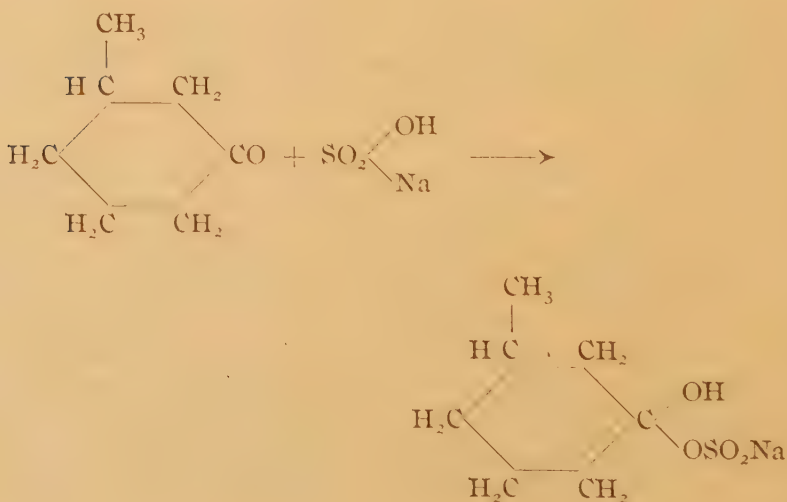
$$d_{20}^{20} = 0,911; n_{20}^{20} = 1,4476; [\alpha]_{5893}^{20} = + 13^{\circ}6.$$

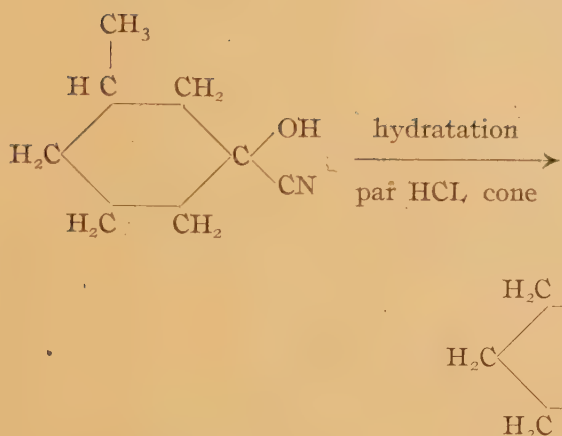
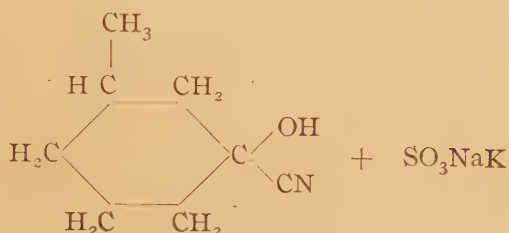
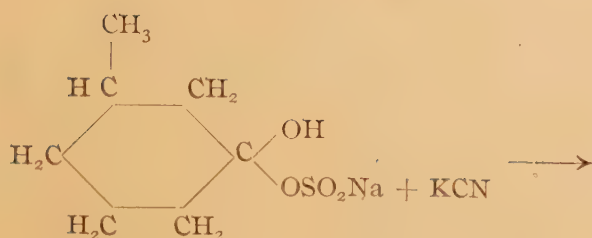
b) Action du cyanure de potassium sur la méthyl₃cyclohexanone active.

Markownikoff et V. Smirnof (22) agitent la méthyl₃cyclohexanone avec une solution concentrée et refroidie de KCN. Ils obtiennent un composé cristallisé qui, traité à froid par un acide faible, fournit la cyanhydrine de la cétone.

M. Godchot et Mlle Cauquil (23) ne font pas agir le cyanure de potassium sur la cétone brute mais sur son dérivé bisulfite, comme l'indiquent les réactions.

Réactions :





Mode opératoire : A 200 gr. de méthylcyclohexanone on ajoute peu à peu 600 gr. d'une solution de bisulfite de soude à 36° B et 200 gr. de cyanure de potassium dissous à froid dans le minimum d'eau. Le mélange est fortement agité à l'aide d'un dispositif mécanique. Après 24 heures de contact on constate l'apparition d'une couche huileuse constituée par la cyanhydrine qui a pris naissance.

c) Action hydratante de l'acide chlorhydrique concentré.

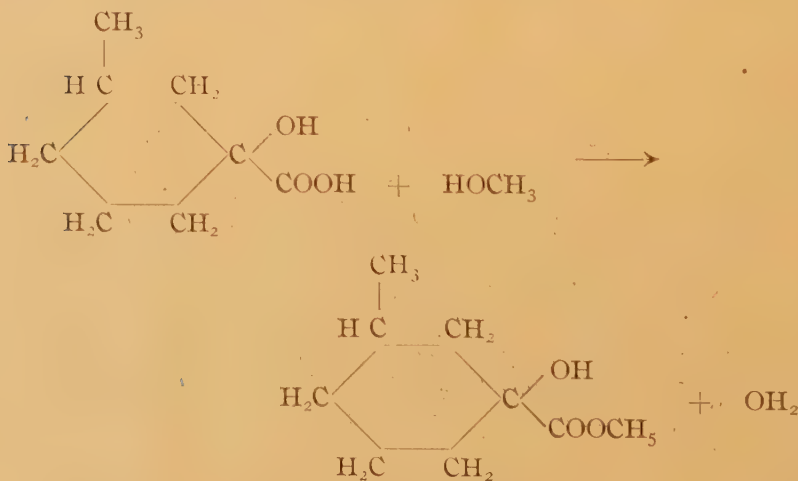
La cyanhydrine est décantée, lavée et reprise par l'éther. Il n'est pas indispensable d'amener à l'état de pureté complète le nitrile obtenu.

A 210 gr. de produit brut obtenu correspondant au nitrile, on ajoute 1.500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et pur. On mélange et l'on abandonne au repos douze heures environ. Le liquide s'échauffe notablement et l'hydratation doit être complétée en chauffant pendant 3 ou 4 heures au bain-marie.

Après refroidissement le liquide est additionné de 1500 cm³ d'eau et épuisé à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis traitée à son tour par une solution de carbonate de potassium à 10 %, afin de faire passer l'acide à l'état de sel de potassium. La solution aqueuse, neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique concentré, est extraite à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther distillé laisse, après dessiccation dans le vide, 150 gr. de résidu supposé être l'acide recherché (et qui sont estérifiés).

2° Estérification de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁ par l'alcool méthylique en milieu sulfurique.

L'estérification directe de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁, par l'alcool méthylique en présence de l'acide sulfurique, s'effectue suivant la réaction :



Technique : 620 gr. d'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique, sont additionnés de 650 gr. d'alcool méthylique et de 300 gr. d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 7 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Après refroidissement, on précipite l'éther sel par une solution saturée de chlorure de sodium, ceci en guise de précaution à cause de SO₄H₂. On procède alors à des extractions répétées à l'éther. On lave à l'eau pour enlever l'excès de SO₄H₂ non éthérifié et CH₃OH, et aussi pour neutraliser l'acide sulfurique. On lave à l'aide d'une solution de carbonate de potassium à 10 %. La solution éthérée, séchée sur SO₂Na₄ sec, contient l'ester. Cette solution donne, après évaporation de l'éther au bain-marie, et grâce à de nombreuses distillations dans le vide (une quinzaine) deux sortes de produits :

A) l'un d'eux, en faible proportion (20 gr.), bout à 98-99° sous 17 mm. et dévie la lumière polarisée à droite ;

B) l'autre, plus abondant (235 gr.), bout à 108° sous 17 mm. et dévie la lumière polarisée à gauche.

Ces deux composés dont les constantes sont les suivantes :

Composé A : E₁₇ = 98°-99° ;

C % = 62,41	Calculé pour C ₉ H ₁₀ O ₃ :	C % = 62,79
H % = 9,37		H % = 9,30

Densité : $d_{40}^{250} = 1,0279$;

Indice de réfraction : $n_D^{250} = 1,4619$.

Réfraction moléculaire : trouvée R.M. = 45,98 ;
calculée pour C₉H₁₆P₃ : R.M. = 44,74

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{5786} = + 29^{\circ}73$

$[\alpha]_{5461} = + 34^{\circ}17$

$[\alpha]_{4358} = + 62^{\circ}12$

Composé B : $E_{17} = 108$

C % = 62,52

H % = 9,56

Densité : $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,0510$;

Indice de réfraction : $n_D^{25^{\circ}} = 1,4586$

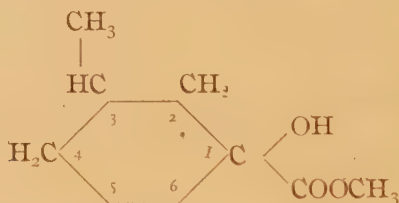
Réfraction moléculaire : trouvée R.M. = 44,57

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{5786} = - 7^{\circ}93'$

$[\alpha]_{5461} = - 8^{\circ}52'$

$[\alpha]_{4358} = - 14^{\circ}27'$

possèdent tous les deux la constitution de l'ester méthylique, de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁.

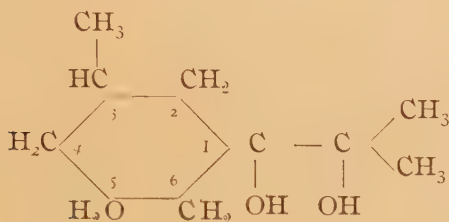


mais ils se distinguent l'un de l'autre par la répartition dans l'espace des deux substitutions du carbone, par rapport au groupe méthyle.

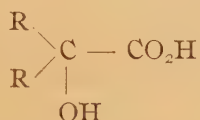
Le premier isomère, c'est-à-dire le composé A, semble être le dérivé *cis*, tandis que le deuxième serait l'isomère *trans* plus stable.

Remarque : L'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁ actif ultérieurement obtenu était donc un mélange de deux dérivés stéréoisomères géométriques.

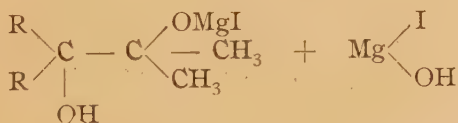
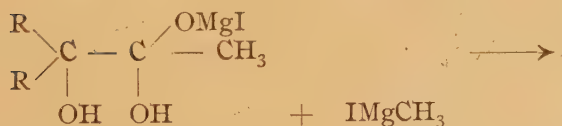
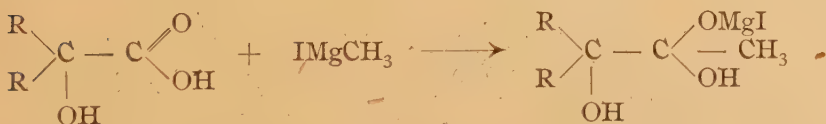
3° *Obtention de la méthyl₃cyclohexylisopropyl₁pinacone active, à partir du composé trans. :*

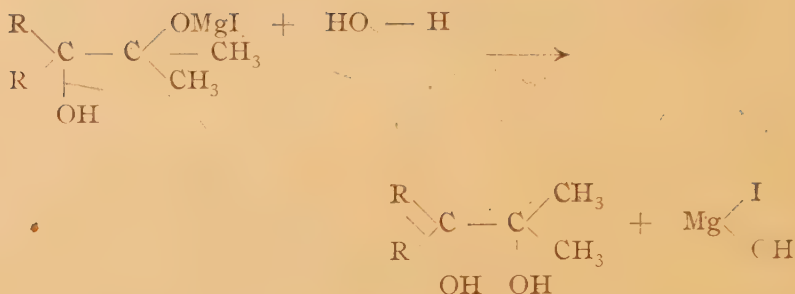


Cette pinacone fut réalisée suivant la technique employée par M. Tarbouriech pour l'obtention de l'isopropylcyclohexyl pinacone. Déjà inaugurée par Acree (24) et utilisée par Bouveault, elle est une des applications de la méthode de Grignard. Elle consiste à condenser les esters des acides alcools α :



avec l'iodure de méthylmagnésium.





Mode opératoire : Deux atomes de magnésium en copeaux sont placés dans un ballon de grande capacité et recouverts d'une certaine quantité d'éther anhydre.

Un mélange de deux molécules d'iodure de méthyle, dissous dans 500 gr. d'éther anhydre, sont introduits, goutte à goutte, dans le ballon au moyen d'un entonnoir à brome. L'addition terminée et le magnésium entièrement dissous, on fait écouler lentement une demi-molécule-gramme de l'ester méthylique de l'acide méthylcyclohexanol, carbonique, dilué au préalable dans deux fois environ son volume d'éther anhydre.

La réaction, extrêmement vive au début, finit par se calmer. On l'achève alors en chauffant au bain-marie quatre heures environ.

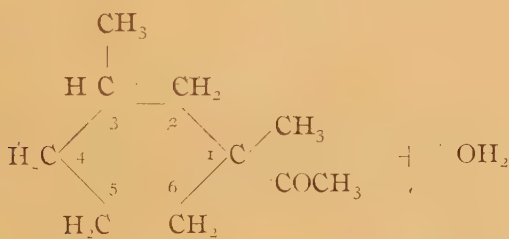
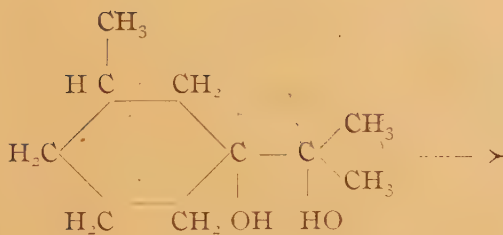
La combinaison magnésienne est alors décomposée par l'eau glacée, et la magnésie, qui s'est formée, est dissoute dans de l'acide sulfurique à 20 %. On procède alors à une extraction à l'éther.

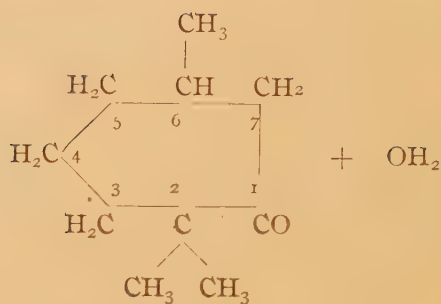
La solution étérée contient en dissolution la pinacone. La distillation de l'éther fournit un résidu qui donne, après refroidissement, une masse cristalline fondant à 52° après purification par distillation dans le vide.

4° *Déshydratation de la méthyl₃cyclohexylisopropyl₁, pinacone active.*

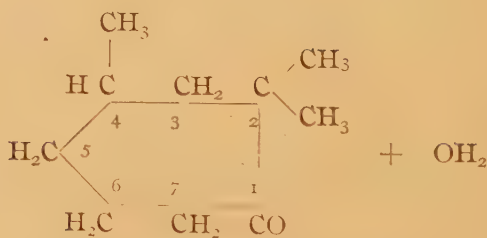
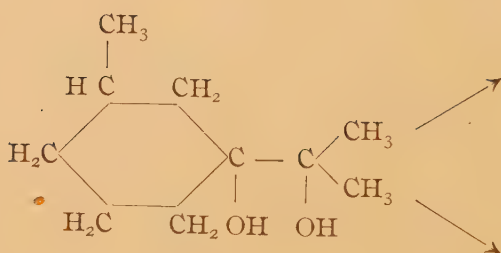
Soumise à l'action de l'acide oxalique (20 gr.) dissous dans l'eau (40 gr.) et sous l'action de la chaleur à 120°, 20 gr. de pinacone se déshydratent en donnant naissance à un mélange contenant 40 % de cétones et 60 % de carbures.

Ces cétones proviennent vraisemblablement de transpositions moléculaires :





triméthyl_{2,2,6}cyclo heptanone



triméthyl_{2,2,4}cyclo heptanone

Séparation des cétones obtenues.

Le mélange cétonique soumis à l'action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium révèle la présence de *trois* cétones différentes.

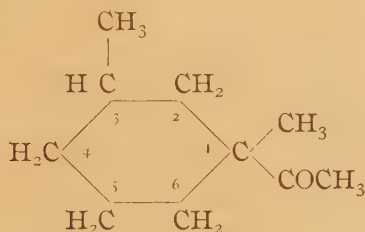
En effet, une partie du mélange ne se combine pas à la semicarbazide, tandis que l'autre partie fournit deux semicarbazones, séparables par leur différence de solubilité dans l'alcool absolu.

L'une, en quantité notable, est peu soluble et fond à température élevée ; alors que l'autre, plus soluble et fusible plus bas, ne donne qu'une faible proportion.

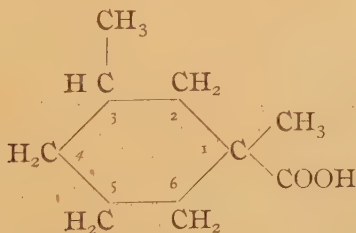
Étude des différentes cétones :

La cétone non combinable à la semicarbazide ainsi que celle dont la semicarbazone est peu soluble, appartiennent au cycle hexanique.

Elles possèdent un radical >CO—CH_3 et ont pour constitution celle du diméthyl_{1,3}acétylcyclohexane



comme l'indique leur comportement vis-à-vis de l'hypobromite de sodium qui oxyde le radical >CO—CH_3 pour donner du bromoforme et un acide diméthyl_{1,3}cyclohexane carbonique,



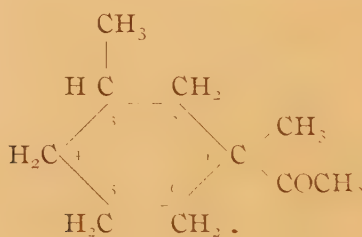
Remarques : Il semble que ces deux cétones ne diffèrent l'une de l'autre que par la position *cis* ou *trans* des deux CH_3 .

La cétone ne donnant pas de semicarbazone possède sans doute les deux radicaux CH_3 en position *trans*, alors qu'ils doivent être en position *cis* dans la première.

Enfin la troisième cétone, ne se laissant pas oxyder sous l'action de l'hypobromite de sodium, appartient vraisemblablement au cycle heptanique et ne peut être qu'une triméthylcycloheptanone 2.2.4 ou 2.2.6.

CONSTANTES DES DIFFÉRENTES CÉTONES :

1) Active *cis* : diméthyl_{1,3}acétyl₁ cyclohexane :



Semicarbazone : $F = 189^\circ$.

$$E_{15} = .92^2 \quad d_4^{22} = 0,9062 ; n_D^{22} = 1,4543 ;$$

$$\text{R.M. trouvée} = 46,00 \quad \gamma_{22} = 34,6 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = 412$$

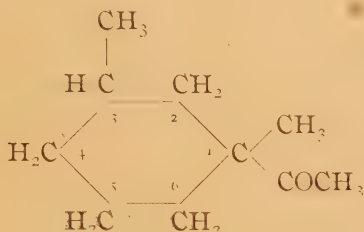
Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{5893} = + 9^{\circ}97$$

$$[\alpha]_{5401} = + 11^{\circ}85$$

$$[\alpha]_{4358} = + 21^{\circ}45$$

2) *Active trans* : diméthyl_{1,3}acétyl₁ cyclohexane :



$$F^{15} = 86$$

$$d_D^{22} = 0.8975$$

$$\text{R.M. trouvée} = 46.50, \quad \gamma_{22} = 34.5 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} = 410$$

Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{5893} = -11^{\circ}20$$

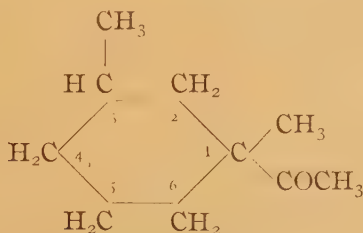
$$[\alpha]_{5461} = -13^{\circ}15$$

$$[\alpha]_{4358} = -21^{\circ}31$$

3) *Triméthylcycloheptanone active 2.2.4 ou 2.2.6.*

Cette cétone sera étudiée plus loin, aux dérivés de la cycloheptanone.

B) DIMÉTHYL_{1,3}ACÉTYL₁CYCLOHEXANE (d + 1) :



La méthyl₃cyclohexylisopropyl₁ pinacone (d + 1) fut isolée par M. Godchot et Mlle Cauquil en effectuant la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther méthylique de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁carbonique₁ racémique, obtenu en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le nitrile engendré par action du cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de la méthyl₃cyclohexanone (d + 1).

En faisant réagir, suivant le procédé donné plus haut à propos de la série active, CH₃MgI sur l'ester méthylique de cet acide, on obtient la méthyl₃cyclohexylisopropyl₁ pinacone (d + 1) fusible à 47° (point d'ébullition 109-110° sous 15 mm.)

Densité : $d_4^{20} = 1.0551$

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1.4601$

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 44.66
— calculée = 44.74

Viscosité : $\gamma_{20} = 36.8$ dynes/cm.

Parachor : trouvé : $\gamma^{1/4} \frac{M}{d} = 401.55$
calculé : = 406.

La déshydratation de cette pinacone s'effectue d'une façon identique à celle de la pinacone correspondante active. Elle fournit de même trois cétones :

1° la diméthyl_{1,3}acétyl₁cyclohexane (d + 1) *cis* dont la semi-carbazone fond à 174°, soumise à l'action de l'hypobromite de sodium, provoque la présence de bromoforme ainsi que celle de l'acide *cis* diméthyl_{1,3}cyclohexane carbonique₁, fusible à 44°.

$E_{15} = 94^{\circ}5$

Densité : $d_4^{22} = 0.9060$

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1.4543$

Réfraction moléculaire : trouvée : 46.06
calculée pour $C_{10}H_{18}O = 46.19$

Viscosité : $\gamma_{22} = 34.3$ dynes/cm.

Parachor : trouvé : $P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = 410$
calculé pour $C_{10}H_{18}O = 405$

2° La diméthyl_{1,3}acétylcyclohexane ($d + l$) *trans* ne donne également pas de semicarbazone.

$$E_{15} = 84^{\circ}$$

Densité : $d_4^{22} = 0.8875$

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1.4533$

Réfraction moléculaire : R. M. = 46.90

Viscosité : $\gamma_{22} = 34.5$ dynes/cm.

Parachor : trouvé : $P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = 410$

Sous l'action de l'hypobromite elle donne aussi du bromoforme et l'acide *trans* diméthyl_{1,3}cyclohexane carbonique, fusible à 90° .

3° Enfin la 3^e cétone n'est autre que la triméthylcycloheptanone 2.2.4 ou 2.2.6 ($d + l$):

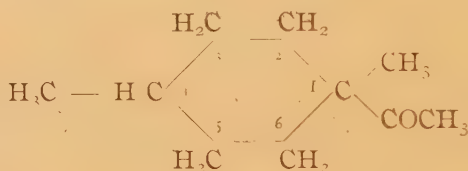
Sa semicarbazone fond à 153° . Elle-même bout à 85° sous 14 mm.

Densité : $d_4^{22} = 0.9010$

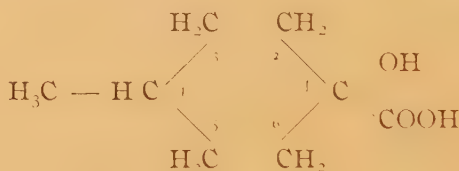
Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1.4552$

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 46.39

II. — DIMÉTHYL_{1,4}ACÉTYLCYCLOHEXANE



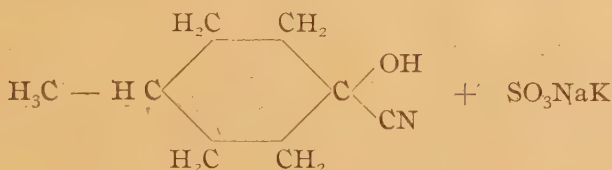
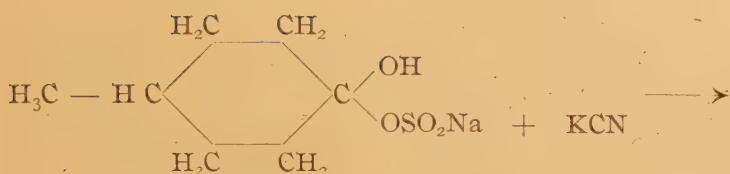
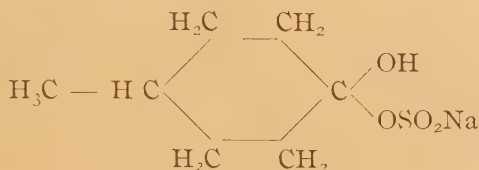
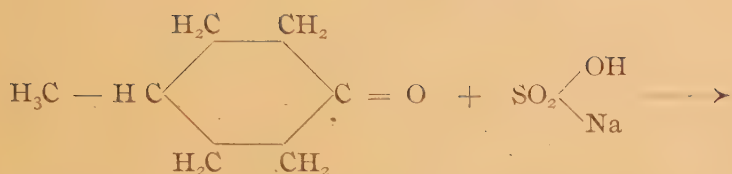
1^o Préparation de l'acide méthyl₄cyclohexanol₁ carbonique :



M. Godchot et Mlle Cauquil (25), après avoir réalisé l'étude de l'action de l'acide cyanhydrique sur la méthyl₃cyclohexanone active, ont entrepris d'étendre leurs travaux à l'action de ce même acide sur la méthyl₄cyclohexanone.

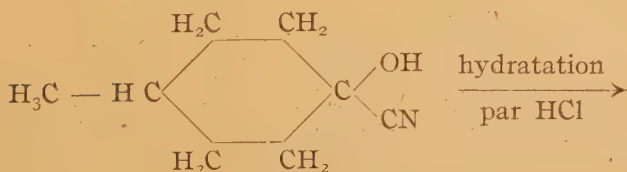
a) Action du cyanure de potassium sur la méthyl₄cyclohexanone.

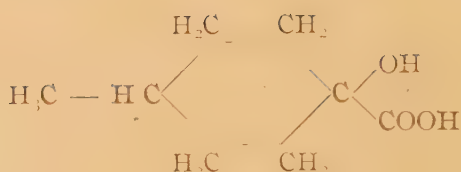
Si l'on fait agir à froid une solution saturée de CN K sur le composé bisulfite de la méthyl₄cyclohexanone, on constate la présence, après un contact prolongé, précédé d'une agitation violente, d'une couche huileuse constituée par la cyanhydrine qui a pris naissance :



b) Action hydratante de HCl concentré.

Par une méthode identique à celle utilisée dans le cas de la méthylcyclohexanone active (voir page 36), ces mêmes auteurs traitent la cyanhydrine, après l'avoir décantée et extraite à l'éther, par l'acide chlorhydrique concentré à 100°.

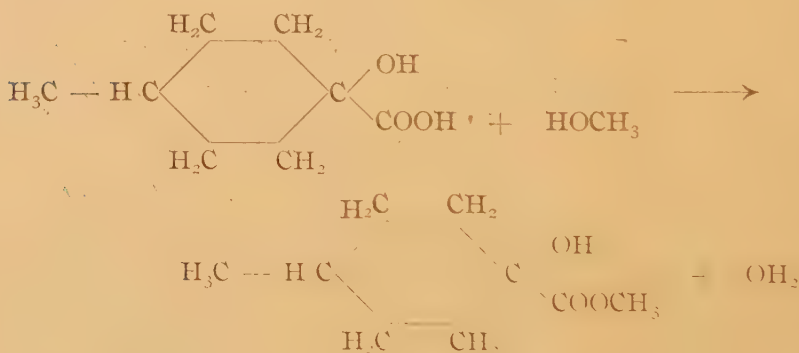




La liqueur, épuisée à l'éther, lavée à l'eau, au CO_3K_2 en solution à 10 %, neutralisée à HCl concentré, est enfin extraite à l'éther, séchée sur SO_4Na_2 sec et distillée suivant le processus habituel. On est finalement en présence de l'acide méthyl₄cyclohexane Ol₁ carbonique₁ brut.

2° Estérification de l'acide méthyl₄cyclohexanol₁ carbonique₁.

L'acide obtenu est alors estérifié par l'alcool méthylique en présence de l'acide sulfurique concentré. L'élimination de une molécule d'eau conduit à l'ester méthylique désiré :



Remarque : Nous sommes ici en présence d'un seul ester méthylique, alors que dans le cas de l'acide méthyl₃cyclohexanol₁ carbonique₁, l'estérification conduisait à deux composés stéréo-isomères.

Les Constantes de l'ester méthylique ont donné :

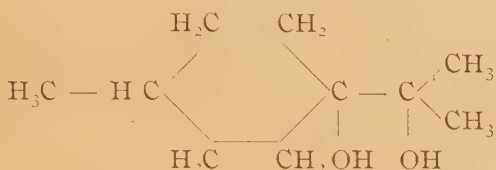
$$E_{14} = 107^\circ - 108^\circ.$$

$$\text{Densité : } d_{40}^{180} = 1.0544$$

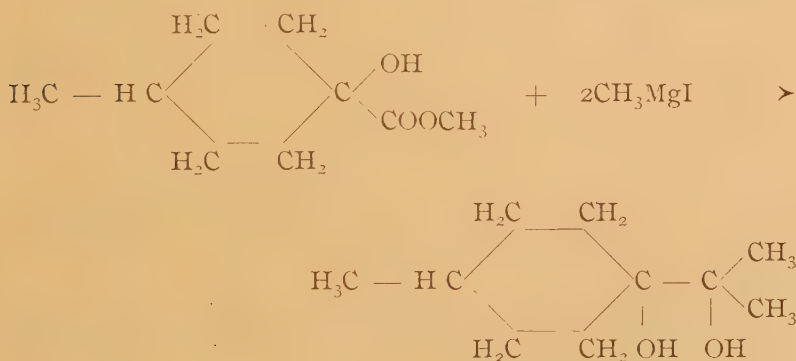
Indice de réfraction : $n_D^{18} = 1.4594$

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 44,63
calculée pour $C_9H_{16}O_3 = 44.74$

3° Obtention de la méthyl₄cyclohexyl isopropyl₁pinacone :



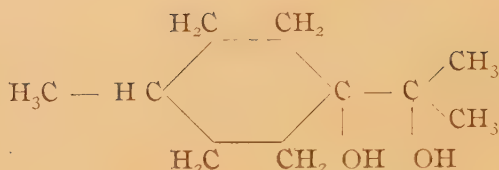
L'iodure de méthyl magnésium réagissant, suivant la technique de Tarbouriech (voir page 39), sur l'ester méthylique de l'acide méthyl₄cyclohexane ol₁ carbonique, donne la méthyl₄-cyclohexylisopropyl₁pinacone :



En réalité on opère avec un excès de CH_3MgI (4 molécules au lieu de 2).

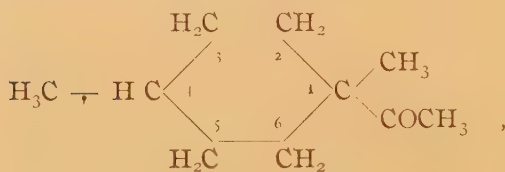
4° Déshydratation de la pinacone :

Dans le cas présent qui nous occupe, M. Godchoy et Mlle Cauquil (26) isolent le diol cristallisé :

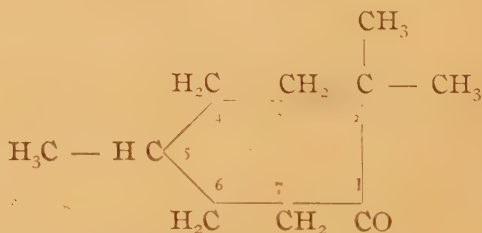


fusible à 95-96°.

Soumis à 120° à l'action de l'acide oxalique dissous dans l'eau, ce dernier se déshydrate pour donner naissance à un carbure diéthylénique et aux deux cétones :



diméthyl_{1,4}acétyl cyclohexane



triméthyl_{2,2,5}cycloheptanone

Remarque : Le carbure se forme ici en quantité notable : 60 % pour 40 % de cétones, dont le 1/10^e constitué par la cétone cycloheptanique.

La cétone hexanique se forme donc ici en majeure partie.

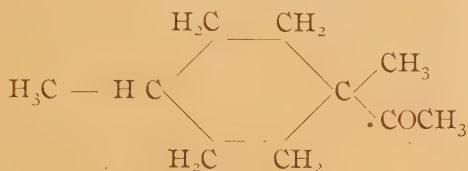
Séparation des cétones brutes.

Les points d'ébullition de ces trois corps étant très voisins, pour les obtenir à l'état pur, on a dû faire appel à la transformation des cétones en oximes, ce qui a permis de les séparer du carbure par distillation fractionnée dans le vide.

Les cétones sont régénérées de leur oxime brut, et transformées en semicarbazone. Après cristallisation dans l'alcool absolu, c'est-à-dire séparation des deux semicarbazones, elles sont régénérées finalement suivant le processus habituel.

CONSTANTES DES DEUX CÉTONES :

A) Diméthyl_{1.4}acétyl₁cyclohexane :



Le point de fusion de sa semicarbazone = 156°.

$$E_{12} = 85^{\circ}$$

Densité : $d_{40}^{20} = 0,8964$

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4516$

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 46,30
calculée pour $C_{10}H_{18}O$ = 46,19

Viscosité : $\gamma_{20} = 32$ dynes/cm.

Parachor : P : trouvé = 407
calculé = 405,1

Remarque : Le comportement réactionnel de cette cétone vis-à-vis de l'hypobromite de sodium a permis de déceler sa constitution cyclique. En effet, soumise à 70°, on a pu constater la formation du bromoforme et de l'acide diméthyl_{1.4}cyclohexane carbonique₁ :



B) *Triméthylcycloheptanone.*

Nous sommes ici en présence d'une cétone cyclique heptanique, son action sur BrONa n'ayant rien donné.

Cette cétone sera donc étudiée ultérieurement avec les dérivés de la cycloheptanone.

CHAPITRE IV

OBTENTION DES CÉTONES CYCLOHEPTANIQUES

I. — Cycloheptanone.

- 1) *Préparation de l'acide subérique :*
 - a) Préparation de l'acide ricinoléique ;
 - b) Oxydation de l'acide ricinoléique ;
 - c) Purification de l'acide subérique.
- 2) *Préparation de la cycloheptanone :*
 - a) Préparation du subérate de thorium ;
 - b) Décomposition du subérate de thorium.
- 3) *Purification de la cycloheptanone :*
 - a) Distillation fractionnée de la cycloheptanone brute ;
 - b) Préparation de la semicarbazone ;
 - c) Régénération de la cétone.

II. — Homologues de la cycloheptanone.

I) HOMOLOGUES MÉTHYLÉS :

- a) *Méthyl₂cycloheptanone* ;
- b) *Diméthylcycloheptanone* ;
- c) *Triméthylcycloheptanones* :
 - α) triméthyl_{2.2.4}cycloheptanoné,
 - β) triméthyl_{2.2.5}cycloheptanone.

2) HOMOLOGUES ÉTHYLÉS :

- a) *Ethylcycloheptanone* ;
- b) *Diéthylcycloheptanone*.

I. — Obtention de la cycloheptanone.

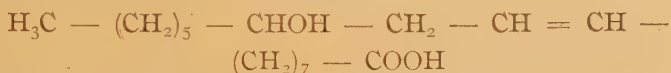
A) Acide subérique.

B) Subérone ou cycloheptanone.

A) ACIDE SUBÉRIQUE :



L'huile de ricin, formée en majeure partie du glycéride de l'acide ricinoléique, de formule :



donne par oxydation deux acides bibasiques :

1^o l'acide subérique :



2^o l'acide azélaïque :



provenant de la rupture de la double liaison.

Cette oxydation fut réalisée suivant deux procédés :

1^o Procédé de Arppe (27),

2^o Procédé de Maquenne (28).

1^o *Procédé de Arppe* :

Le premier procédé consiste à oxyder l'acide ricinoléique par l'acide nitrique.

Mode opératoire : A 450 gr. d'acide ricinoléique, on ajoute par petites portions 700 cm³ d'acide nitrique de densité = 1.25. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses.

On reprend par une quinzaine de litres d'eau chaude. On décante la couche supérieure et on l'évapore à l'air libre. On laisse déposer. On essore à la trompe. On sèche le précipité.

Rendement : Ce procédé fournit une grande proportion d'acide subérique, et une faible proportion d'acide azélaïque. Le rendement en acides gras étant en moyenne de 10 à 12 %.

2^o *Procédé de Maquenne*.

L'oxydation de l'acide ricinoléique s'effectue par le permanganate de potassium.

Ce procédé fournissant une forte proportion d'acide azélaïque, il sera décrit plus loin à propos de l'azélaone.

Séparation des deux acides : subérique et azélaïque.

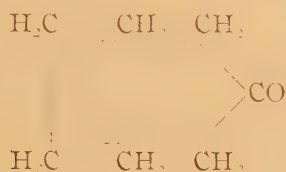
Gauthier et Hell (29) séparent ces acides, obtenus par l'un ou l'autre des procédés précédents, par cristallisation fractionnée de leurs sels de magnésium ou de manganèse dans l'eau ; tandis que Etiaix utilise leurs sels de calcium cristallisés également dans l'eau.

Blaise et Koehler (30) isolent l'acide subérique par épuisements répétés du produit brut par le benzène sec bouillant.

L'acide subérique seul insoluble est séparé et purifié par cristallisation dans l'eau. Obtenu ainsi, l'acide subérique fond, d'après Blaise, à 144°.

Nous n'avons pas jugé utile de séparer ces deux acides et sommes passés directement aux cétones qu'ils pouvaient fournir.

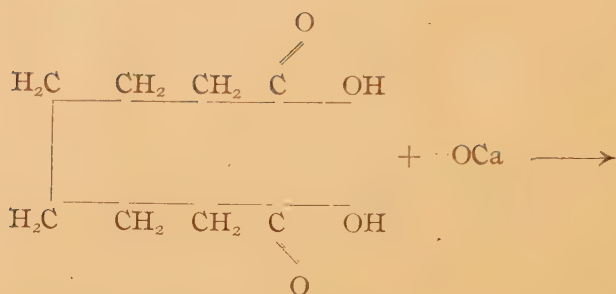
B) SUBÉRONE OU CYCLOHEPTANONE.



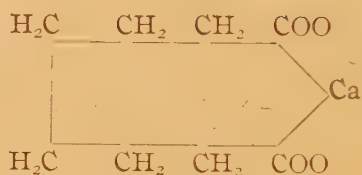
La subérone ou cycloheptanone, ainsi dénommée par Gerhardt, était, jusque vers la fin du XIX^e siècle, la seule cyclanone monocyclique connue. Elle avait été découverte par Boussingault (31) en 1836 et étudiée par Tilley (32).

En 1874, Schorlemmer et Dale (33) établissaient sa formule.

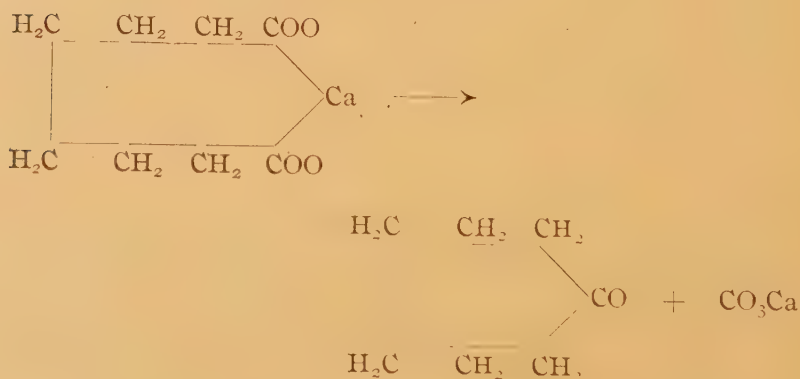
Préparation : Boussingault, Wislicenus, Tilley, Dale, Schorlemmer, Markownikoff (34) l'obtiennent par calcination de tel ou tel sel des acides dibasiques aliphatiques. Au début, le plus souvent, ce sont les sels de Calcium qui sont utilisés, ou bien encore en distillant l'acide subérique après mélange avec de la chaux, de la baryte ou de la chaux sodée, qui par calcination donnera :



acide subérique



qui par calcination donnera :



Employée pour la première fois par Boussingault (31), cette méthode fut reprise par Wislicenus (35).

D'une manière générale, la méthode de Boussingault a l'inconvénient de fournir des rendements plutôt faibles et d'exiger le maniement de petites quantités de matières (36, 37).

Ruzicka et Brugger (38) montrent l'influence du métal du sel. En effet, le choix judicieux du métal n'est pas sans importance. Le tableau suivant résume les divers rendements % en cétone :

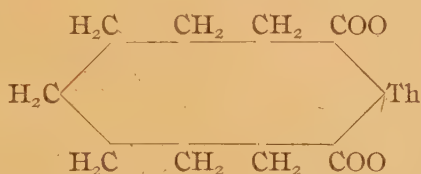
Décomposition à partir de l'acide subérique à l'état de sel de :

	Calcium	Thorium	Cesium
Rendement % en cétone	35	50	45

Les sels de Thorium fournissent la cétone avec les rendements les plus avantageux et ont, de plus, l'avantage de diminuer la quantité d'impuretés ; on peut du reste récupérer la thorine et l'utiliser à nouveau.

Comme l'avaient fait M. Godchot et Mlle Cauquil pour d'autres recherches (39), c'est cette méthode aux sels de thorium que nous avons utilisée.

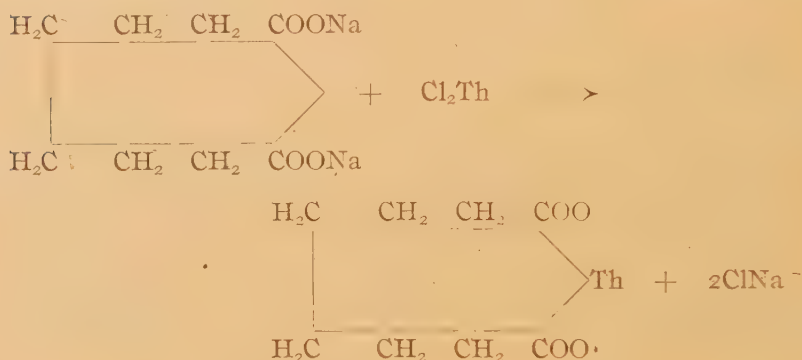
1) Préparation du Subérate de Thorium :



300 gr. d'acide subérique contenant 20 % environ d'acide azélaïque sont mis en dissolution dans un litre d'eau chaude et neutralisés par une solution de soude à 20 % en présence de phénol phtaléine. On ajoute alors une quantité suffisante de chlorure de thorium, soigneusement neutralisée, jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne donne plus de précipité avec le chlorure de thorium. S'il y a un excès de chlorure de thorium, la prise d'essai précipite par l'ammoniaque. On lave ensuite par décantation le subérate de thorium afin d'enlever le chlorure de sodium formé. Le lavage répété s'effectuera jusqu'à ce qu'une prise d'essai additionnée d'acide nitrique et de nitrate d'argent

ne précipite plus. On essore. On lave à l'eau légèrement et on porte à l'étuve à 100° jusqu'à dessiccation aussi complète que possible ; on pulvérise ensuite la masse dans un mortier.

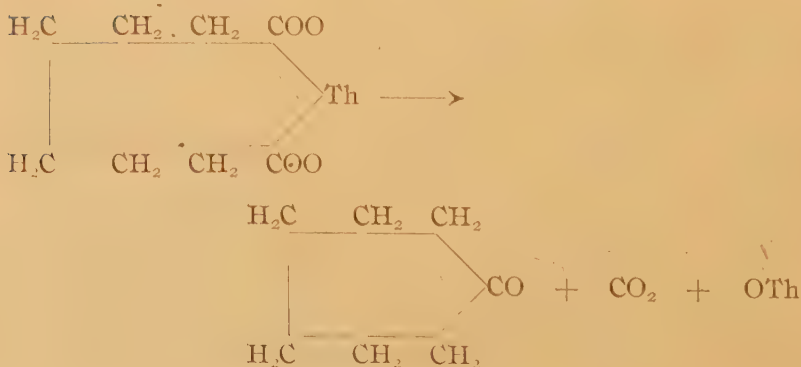
Réactions :



2) Décomposition des sels de Thorium.

Par l'action de la chaleur, le subérate de thorium se décompose en :

- Cycloheptanone,
- Oxyde de thorium
- et Anhydride carbonique.



Mais cette réaction n'est pas quantitative, il se forme des hydrocarbures dont l'étude n'a pas été poursuivie et une forte quantité de produits plus ou moins condensés ne distillant qu'à très haute température.

On introduit les 500 gr. de subérate de thorium brut par portions de 150 gr. dans un tube de verre pyrex (5 cm. de diamètre, 1 mètre de long). On chauffe le tube au four électrique dont on règle la température au moyen d'un couple thermo-électrique. Un appareil condensateur recueille les cétones brutes.

Quand le four est bien chaud (250°C . environ), on fait le vide, la décomposition du sel se fait vers 300° , on poursuit jusque vers 400° .

Dans le tube de verre se trouve, l'opération terminée, un résidu noir formé en grande partie d'oxyde de thorium. On le récupère en dissolvant ce précipité dans l'acide chlorhydrique. On filtre et traite de nouveau par HCl jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus en présence d'ammoniaque. On évapore l'excès d'acide en ajoutant de l'eau de temps à autre. La solution est neutralisée par une solution de soude à 20 %.

3) *Séparation des deux cétones.*

La solution brute obtenue est décantée. On élimine ainsi la couche aqueuse s'y trouvant.

On traite la solution par l'éther. On lave avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium — La solution étherée est séchée sur SO_4Na_2 sec. On filtre. On distille l'éther.

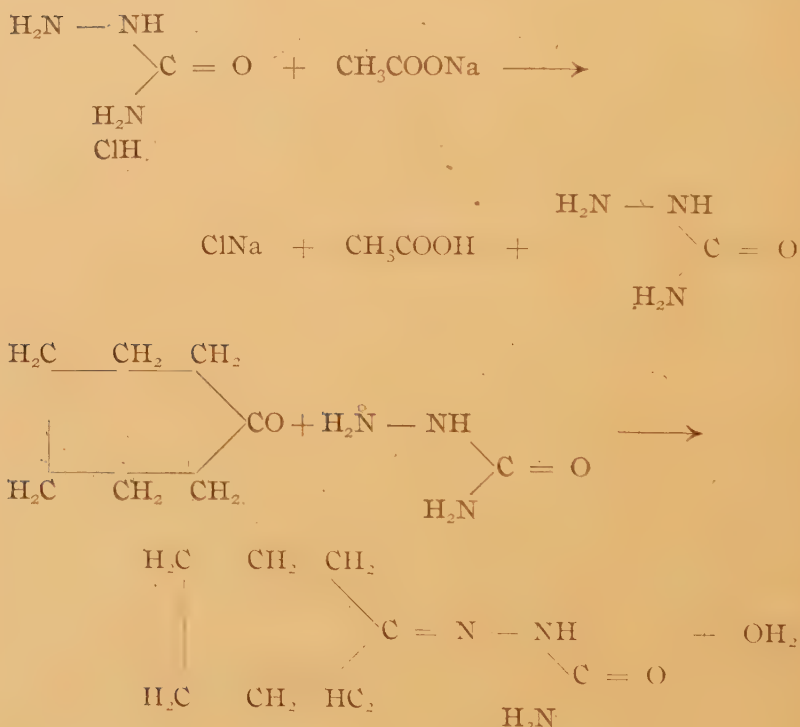
On soumet l'extract étheré à la distillation fractionnée dans la colonne de Vigreux. On recueille séparément les portions passant :

1 ^o entre $167^{\circ}\text{--}175^{\circ}$	5 ^o entre $186^{\circ}\text{--}190^{\circ}$
2 ^o — $175^{\circ}\text{--}178^{\circ}$	6 ^o — $191^{\circ}\text{--}197^{\circ}$
3 ^o — $179^{\circ}\text{--}180^{\circ}$	7 ^o — $198^{\circ}\text{--}210^{\circ}$
4 ^o — $181^{\circ}\text{--}185^{\circ}$	

4) Purification des cétones.

Les portions comprises entre 175°-190° renferment surtout les cétones cyclaniques en C₇ et en C₈ ; par transformation en leurs semicarbazones, par cristallisations répétées de ces dernières, on peut obtenir celles-ci à l'état pur et par suite les cétones pouvant être récupérées dans un grand état de pureté.

Principe : Le chlorhydrate de semicarbazide sur la cycloheptanone donnera, en présence d'acétate de sodium, la semi-carbazone de la cycloheptanone suivant les réactions :



Technique : Dans un flacon muni d'un long tube, on place le mélange de Chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, dissous dans le minimum d'eau.

On ajoute la cétone et on la dissout dans l'alcool absolu. On chauffe pendant une heure au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus avec l'eau une émulsion (ce qui montrerait qu'on est dépourvu d'huile) mais un précipité blanc.

Proportions : Poids moléculaires :

Cycloheptanone = 112 = $C_7H_{12}O$

Chlorhydrate de semicarbazide. = 111,5

Acétate de sodium = 82 = CH_3COONa

Pour 30 gr. de subérone on a pris

33 gr. d'acétate de sodium au lieu de 22 gr.

(c'est-à-dire un léger excès)

et 45 gr. de chlorhydrate de semicarbazide au lieu de

29.86 30.

L'opération terminée, on refroidit sous un courant d'eau. On ajoute de l'eau ordinaire. Il y a un important précipité. On l'essore. On rince à l'eau. On recueille le produit essoré dans le minimum d'alcool absolu. On chauffe au bain-marie. Il y a dissolution totale. On laisse cristalliser. On essore en lavant avec le minimum d'alcool absolu. La semicarbazone de la cycloheptanone fond à 164° , ainsi que d'autres auteurs l'ont trouvé.

5) Régénération de la cycloheptanone à partir de sa semicarbazone.

Dans un ballon, on place la semicarbazone obtenue augmentée de trois fois son poids d'acide oxalique et de 200 cm^3 d'eau. On fait passer un courant de vapeur d'eau. La cétone est entraînée, condensée dans un réfrigérant descendant et recueillie dans un Erlenmeyer. On met dans une ampoule à décantation et on ajoute de l'éther. On décante. L'eau est éliminée.

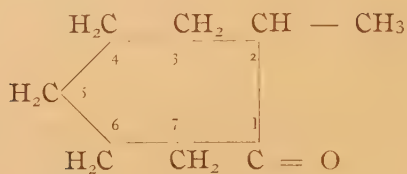
La cétone soluble dans l'éther est recueillie. On sèche sur SO_4Na_2 sec. On filtre. On distille l'éther.

La cycloheptanone passe à 178° sous 760 mm.

II. — Dérivés de la cycloheptanone.

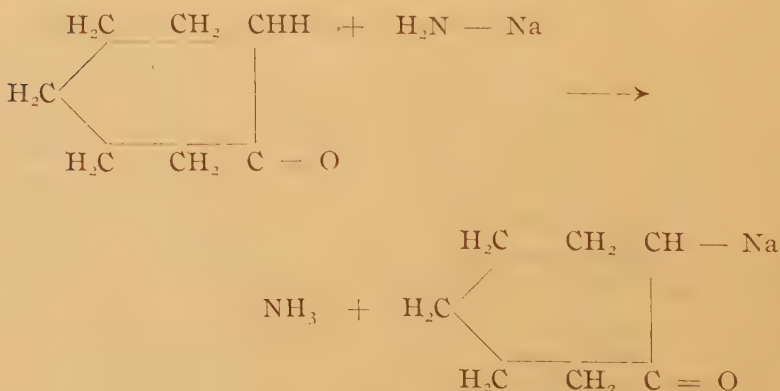
I. — Homologues méthylés.

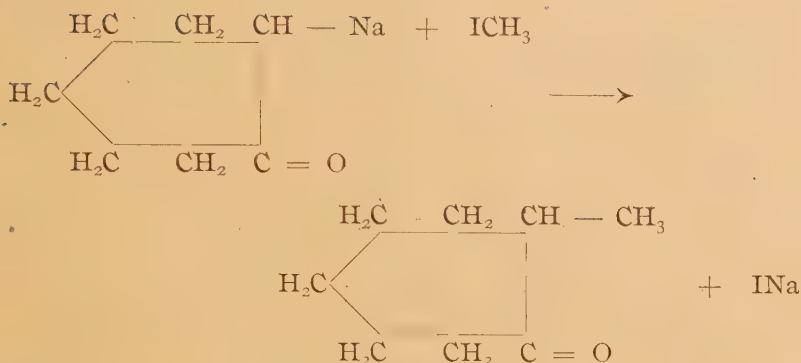
a) MÉTHYL₂CYCLOHEPTANONE.



Nous avons préparé l' α méthylcycloheptanone suivant la méthode de M. Godchot et Mlle Cauquil (40) par l'action de l'iodure de méthyle sur la cycloheptanone, sodée à l'aide de l'amidure de sodium, méthode déjà préconisée par Haller et ses élèves pour des méthylationes analogues de cétones en C_5 et C_6 .

Réactions :





Technique : 1^o Dans un ballon d'assez grande capacité (3 litres) bien sec, surmonté d'un réfrigérant à reflux, relié à une petite colonne de Cl_2Ca sec et terminé par une soupape de mercure, on introduit 39 gr. d'amidure de sodium, c'est-à-dire une molécule-gramme dissoute dans 1000 ^{cm}₃ d'éther anhydre ; dans une ampoule à robinet on dispose une molécule-gramme de cétone, soit 112 gr. Cette dernière est introduite dans le ballon par petites portions. Il convient de renouveler les surfaces à l'aide d'un agitateur traversant le bouchon et dont le passage est facilité à l'aide d'une fermeture mercurielle, ceci afin que l'amidure n'ayant pas réagi, ne se recouvre pas de dérivés sodés et n'échappe pas ainsi à la réaction.

On chauffe légèrement au bain-marie, deux heures environ après l'introduction totale de la subérone. Ce temps suffit pour chasser — autant que faire se peut — l'ammoniaque restée en solution dans l'éther. On refroidit à l'aide d'un entonnoir surmontant le ballon d'un collier par lequel arrive l'eau.

On lave l'ampoule avec un peu d'éther anhydre et

2^o on introduit une molécule-gramme, en léger excès (10 %) d'iodure de méthyle, soit :

$$142 + 14.2 = 156 \text{ gr. } 2$$

diluée dans son volume d'éther anhydre.

La réaction n'est pas très vive. Après l'introduction ménagée de tout l'iodure de méthyle, on chauffe environ deux heures au bain-marie.

Ce procédé donne un mélange de cétones que l'on traite de la façon suivante :

Le contenu du ballon, refroidi, est additionné d'eau et versé dans une ampoule à décantation.

On procède à une extraction à l'éther.

On lave à l'eau pour éliminer l'iodure de sodium soluble dans l'éther.

On ajoute une solution d'acide sulfurique à 10 % afin d'éliminer la monométhylamine qui a pu se former.

Après lavage à l'eau ordinaire, on sèche la solution étherée sur du SO_4Na_2 sec et l'on distille l'éther.

Le résidu est distillé dans un petit appareil à vide. On recueille vers 105° sous 40 mm. de mercure 103 grammes d'un mélange de cétones (cycloheptanone non méthylée + méthylcycloheptanone + diméthylcycloheptanone).

Séparation des cétones :

Pour séparer la cycloheptanone n'ayant pas réagi, on fait le composé bisulfitique de la subérone.

Pour cela, on laisse en contact 24 heures le mélange des cétones additionné de son volume d'une solution de bisulfite de sodium. Par agitation il se forme une combinaison bisulfitique qui n'est autre que celle de la cycloheptanone. Cette combinaison sera séparée du reste des cétones par le fait de sa solubilité, assez partielle, dans l'eau.

Par deux décantations à l'éther dans une ampoule, on obtient une solution étherée qui, lavée à l'eau pour chasser SO_2 au bicarbonate de soude pour chasser CO_2 et enfin à l'eau pure, est finalement séchée sur du sulfate de sodium et distillée.

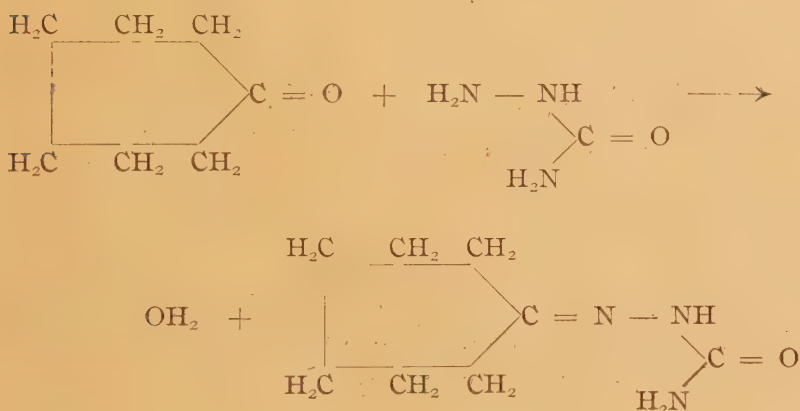
Le résidu distillé à la pression ordinaire a donné :

E avant 75°	14 gr.
E = 175-184°	31 gr.
E après 184°	7 gr.

Purification de l' α méthylcycloheptanone.

Les 31 gr. de méthylcycloheptanone brute trouvés seront purifiés par passage en leur semicarbazone.

Pour cela, après dissolution dans des traces d'eau de
31 gr. de chlorhydrate de semicarbazide
et 60 gr. d'acétate de soude,
on ajoute la cétone soluble dans l'alcool absolu.



Après deux heures de chauffage au bain-marie la semicarbazone est précipitée par l'eau, essorée, lavée à l'eau.

Son point de fusion est, après une première cristallisation à l'éther, de F = 117-118°.

Une deuxième cristallisation dans l'alcool donne F = 133-134° et le point de fusion reste invariable.

Régénération de la cétone pure à partir de sa semicarbazone
(F = 117-118°).

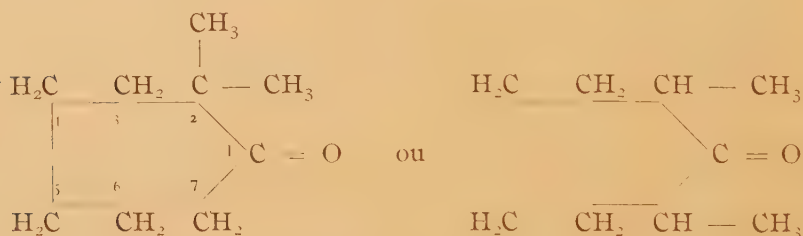
Un courant de vapeur d'eau entraîne la cétone contenue dans le mélange de semicarbazone augmentée de 3 fois son volume d'acide oxalique diluée dans l'eau.

Cette cétone est extraite de l'éther, mise en liberté par distillation de l'éther suivant le processus habituel et distillée dans un appareil à vide.

Elle passe à 73° sous 11 mm. de mercure.

$$E_{11\text{mm}} = 73^\circ$$

b) LA DIMÉTHYLCYCLOHEPTANONE bout à 191-192° sous 770 mm. Elle se trouvait en quantité trop faible pour que nous puissions essayer de poursuivre sa venue. Sa constitution chimique étant de la forme



les groupements ($-\text{CH}_3$) pouvant se trouver sur le même atome de carbone et en position 2.2 ou bien sur les deux carbones symétriques par rapport au groupement CO.

c) TRIMÉTHYLCYCLOHEPTANONES.

I. Triméthylcycloheptanone 2.2.4 ou 2.2.6

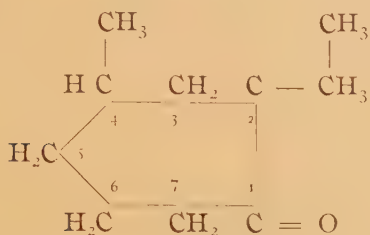
A) Active

B) Inactive

II. Triméthylcycloheptanone 2.2.5

I. — Triméthylcycloheptanone 2.2.4 ou 2.2.6

A) Active :



Cette triméthylcycloheptanone fut obtenue par transposition moléculaire lors de la déshydratation de la méthyl₃cyclohexyl-isopropyl₁ pinacone.

Nous avons, en effet, vu page 41 que la déshydratation de cette pinacone donnait naissance à 3 cétones :

2 cétones cyclohexaniques isomères, cis et trans, ainsi qu'à une cétone cycloheptanique 2.2.4 ou 2.2.6 à active.

Cette dernière cétone a été régénérée de sa semicarbazone, qui plus soluble que les deux premières cétones a pour point de fusion 152°.

Elle bout à 84° sous 14 mm.

Densité : $d_4^{22} = 0.8960$.

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1.4537$.

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 46.50
calculée = 46.19

Viscosité : $\gamma_{22} = 33.2$ dynes/cm.

Parachor :

trouvé : 412

calculé : 404

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{5893} = -18^{\circ}41$

$[\alpha]_{5461} = -22^{\circ}70$

$[\alpha]_{4358} = -42.52$

Cette cétone résiste à l'action oxydante de l'hypobromite de sodium et ne fut retirée qu'en quantité relativement faible.

B) Inactive.

La déshydratation de la méthyl₃cyclohexylisopropyl₁ pinacone ($d \pm 1$) a fourni également 3 cétones dont la triméthylcycloheptanone 2.2.4 ou 2.2.6 ($d + 1$).

Cette dernière a également été isolée de sa semicarbazone dont le point de fusion égale 153.

Elle bout à 85° sous 14 mm.

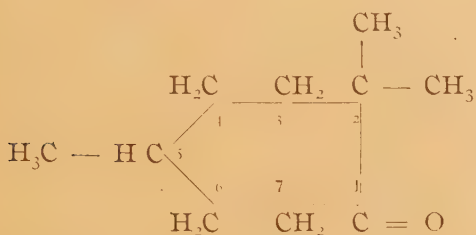
Densité : $d_4^{22} = 0.9010$.

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1.4552$.

Réfraction moléculaire :

trouvée : 46.39.

II. — Triméthylcycloheptanone 2.2.5



D'une façon analogue, c'est par transposition moléculaire obtenue dans la déshydratation de la méthyl₄cyclohexylisopropyl₁ pinacone que cette cétone fut décelée.

(Voir page 51.)

Sa semicarbazone, facilement séparable grâce à sa faible solubilité dans l'alcool froid, fond à 200°.

Retirée de cette dernière elle bout à 86-87° sous 12 mm.

Densité : $d_4^{20} = 0.8914$

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1.4520$.

Réfraction moléculaire : R.M. trouvée = 46.56
calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = 46.19$

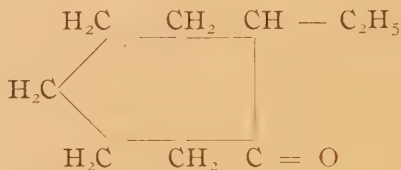
Viscosité : $\gamma_{20} = 33.5$ dynes/cm.

Parachor : trouvé = 414
calculé = 403.6

Non oxydée par l'hypobromite, cette cétone donne une oxime qui dans l'alcool cristallise en tables volumineuses et est fusible à 62°.

2. Homologues éthylés.

a) ETHYLCYCLOHEPTANONE.



Jusqu'ici, on n'a décrit aucune cycloheptanone éthylée. Il m'a paru intéressant d'essayer de préparer si possible la monoéthylcycloheptanone et la diéthylcycloheptanone.

En vue de leur obtention, nous avons essayé de faire agir sur le dérivé monosodé de la cycloheptanone le bromure d'éthyle.

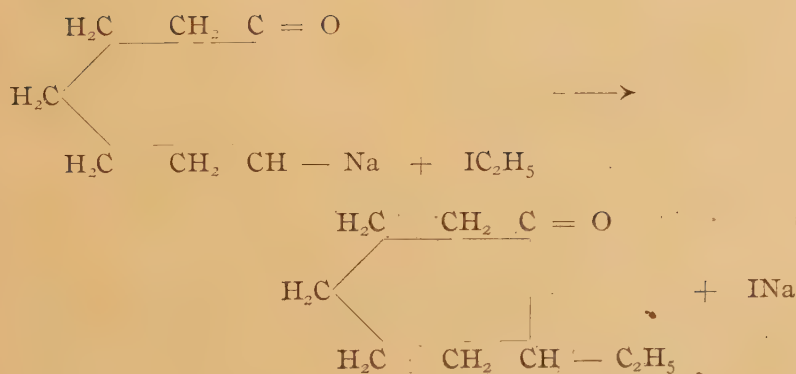
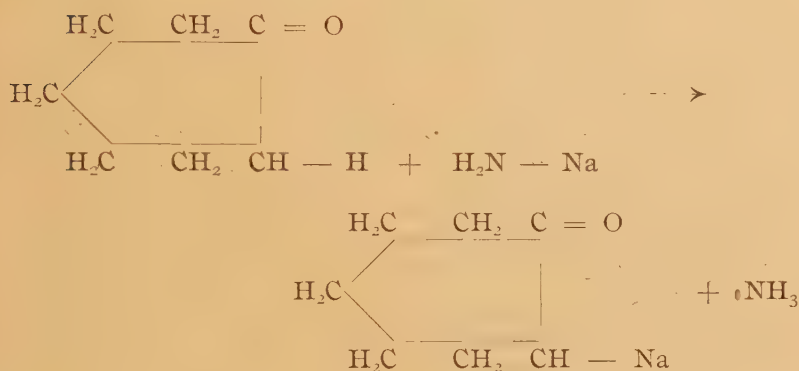
1° A partir du bromure d'éthyle.

Pour parer à l'inconvénient du prix excessif de l'iodure d'éthyle, nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant d'essayer de lui substituer le bromure d'éthyle. Nous avons procédé à un essai sur un dixième de molécule-gramme de cycloheptanone, soit 11 gr. 2 sur lequel nous avons fait agir 3 gr. 9 c'est-à-dire 39/10^e d'amidure de sodium pulvérisé dilué dans l'éther anhydre. Quand toute la cétone a été introduite dans le mélange, nous avons ajouté une molécule de bromure d'éthyle, en léger excès soit 11 gr. 9. Mais, malgré les précautions prises pour mener à bien l'opération, le résultat obtenu n'a pas été satisfaisant. Aussi avons-nous eu recours à un second procédé :

2° A partir de l'iodure d'éthyle.

Le bromure d'éthyle ayant un pouvoir réactionnel insuffisant, nous nous sommes adressée à l'iodure d'éthyle et par un procédé analogue à celui déjà employé par M. Godchot et Mlle Cauquil (40) nous sommes arrivée à un résultat semblable à celui déjà signalé par ces derniers.

Réactions :



Technique :

1. *Obtention du dérivé sodé* : 56 gr. de cétone, c'est-à-dire une demi-molécule-gramme de cycloheptanone, sont versés par petites fractions et grâce à une ampoule à brome dans un mélange de 20 gr. d'amidure de sodium pulvérisé et de 500 cm³ d'éther anhydre. On chauffe au bain-marie 4 heures durant en agitant fréquemment le mélange jusqu'à disparition à peu près complète de NH₃.

2. *Action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé* : Après refroidissement du mélange on introduit progressivement 86 gr., soit une demi-molécule-gramme, plus 10 %, d'iodure d'éthyle. Le ballon étant soumis au chauffage au bain-marie environ 3 heures, on le refroidit et on y verse avec précaution de l'eau. On procède à une extraction à l'éther, un lavage à l'eau (pour éliminer l'iodure de sodium soluble dans l'éther), un lavage à SO₄H₂ à 10 % (pour éliminer la monoéthylamine qui a pu se former). L'éther est distillé après séchage de la solution éthérée sur du SO₄Na₂ anhydre. Le résidu obtenu est distillé à pression ordinaire. On lui ajoute son volume d'une solution de bisulfite de soude — le contact étant laissé 24 heures, — on agite fréquemment et l'on reprend le mélange par son volume d'eau. Le composé se dissolvant très mal on l'essore après avoir repris le liquide par l'éther. Le liquide essoré est repris et ajouté à la solution éthérée précédente qu'on lave avec une solution diluée de soude et avec de l'eau. On obtient finalement deux solutions :

- a) une solution éthérée qui contient
 - la monoéthylcycloheptanone,
 - la diéthylcycloheptanone
 - et des composés polyéthylés ;

- b) une solution aqueuse contenant la cycloheptanone, ayant échappé à l'éthylation, que l'on récupère suivant la

technique habituelle, c'est-à-dire par entraînement à la vapeur d'eau de la solution aqueuse rendue fortement alcaline par action de la potasse. La partie entraînée est reprise par l'éther, lavée, séchée, distillée. On a recueilli 7 gr. de cycloheptanone n'ayant pas été éthylée au cours de l'opération.

Traitement de la solution *a* :

Cette solution est distillée à pression ordinaire. On recueille une fraction passant en tête avec 183° , puis un mélange de mono et diéthyl cycloheptanone passant entre 183 et 203° et une queue formée de dérivés polyéthylés.

Purification des cétones obtenues :

Par passage en leur semicarbazone respective, on purifie les cétones trouvées. Pour cela, on place dans un Erlenmeyer la portion comprise entre 183 et 193° ; le mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, dissous dans le minimum d'eau, est ajouté en quantité nécessaire à la dissolution de cétones dans l'alcool absolu. On chauffe au bain-marie environ une heure, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus d'émulsion avec l'eau (ce qui indique l'absence d'huile). Après refroidissement sous un courant d'eau, on précipite la cétone par l'eau ordinaire. La semicarbazone est lente à se former. On l'abandonne 24 heures. Le faible précipité est essoré, lavé avec une trace d'eau, et dissous dans l'alcool absolu à chaud. Après avoir évaporé jusqu'à siccité, le produit traité est repris par un mélange d'éther de pétrole et de benzène, au bain-marie.

Une première cristallisation a donné un mélange ($F = 133-134^{\circ}$) tandis que des cristallisations successives et répétées dans le solvant à parties égales de benzène et de toluène donnent deux sortes de cristaux, les premiers fondant à $F = 142-143^{\circ}$, alors que les 2^e ont pour $F = 115-116^{\circ}$.

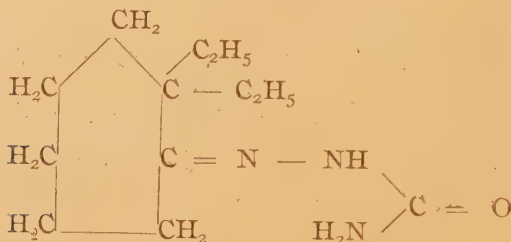
Afin d'éclaircir la composition des produits ainsi obtenus nous avons fait appel à des dosages d'azote portant respectivement l'un sur la portion dont le point de $F = 142-143^{\circ}$ et l'autre sur la portion $F = 115-116^{\circ}$.

L'éthylcycloheptanone passe à 192-193° à la pression ordinaire.

2° A partir de sa semicarbazone F = 115-116°.

On procède d'une façon identique.

La diéthylcycloheptanone passe à 198-200° à la pression ordinaire.



CONSTANTES :

a) Ethylcycloheptanone.

Semicarbazone F = 142-143°.

$E_{760} = 192-193^\circ$

Densité : $D_{26} = 0.9383$

Indice de réfraction : $\Lambda_{16}^{26} = 44^\circ 33'$

$n_D^{26} = 1.4588$

Réfraction moléculaire :

$$\text{Trouvée : } \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d} = \frac{(1.4588)^2 - 1}{(1.4588)^2 + 2} \times \frac{168}{0.9383} = 41.06$$

Calculée pour : $C_9H_{16}O$

C : $9 \times 2.418 = 21.762$

H : $16 \times 1.1 = 17.60$

O : 2.211

41.57

41.57

b) Diéthylcycloheptanone.

Semicarbazone F = 115-116°.

$E_{760} = 198-200^0$.

Densité : $D_{26} = 0.9235$

Indice de réfraction : $N_D^{26} = 1.4581$

Réfraction moléculaire trouvée :

$$\frac{n^2 - 1}{4^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{1.1260 \times 168}{4.1260 \times 0.9244} = \frac{189.1}{3.814} = 49.58$$

calculée pour $C_{11}H_{20}O$:

$$11 \times 2.418 = 26.598$$

$$20 \times 1.1 = 22$$

$$O = \frac{2.211}{50.809}$$

50.80 (1)

(1) La R. M. trouvée est inférieure de: 1.22 sur la R. M. calculée, cette différence peut provenir de la présence d'une trace de monoéthylcycloheptanone existant dans le produit.

CHAPITRE V

Obtention des Cétones octaniques

I. — Préparation de la cyclooctanone.

1. *Préparation de l'acide azélaïque :*

- a) préparation de l'acide ricinoléïque ;
- b) oxydation de l'acide ricinoléïque.

2. *Préparation de la cyclooctanone brute :*

- a) préparation de l'azélaate de thorium ;
- b) décomposition de l'azélaate de thorium.

3. *Purification de la cyclooctanone :*

- a) distillation fractionnée de la cyclooctanone brute ;
- b) préparation de la semicarbazane ;
- c) régénération de la cétone.

II. — Homologue de la cyclooctanone.

méthyl₂cyclooctanone.

I. — Obtention de la cyclooctanone.

I) Acide azélaïque : acide ricinoléique
— azélaïque

II) Cyclooctanone.

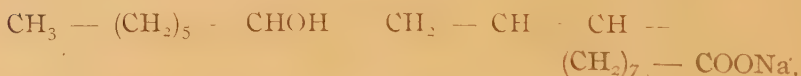
I) ACIDE AZÉLAIQUE



a) *Acide ricinoléique :*

Tout comme l'acide subérique, l'acide azélaïque nous sera fourni par saponification, à l'aide d'une solution de soude, de l'huile de ricin.

En effet, l'huile de ricin est formée en grande partie par l'éther sel de l'acide ricinoléique et par la glycérine. La saponification par la soude de cette huile mettra en liberté l'acide ricinoléique sous forme de ricinoléate de sodium et la glycérine :



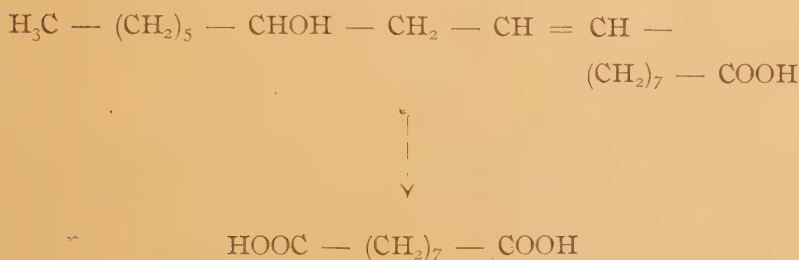
L'acide ricinoléique libre sera obtenu par légère acidulation à l'aide de l'acide sulfurique dilué et chaud. Après plusieurs lavages, la glycérine et le sulfate de sodium, formés dans la réaction, sont éliminés, et l'acide ricinoléique est libéré.

b) *Acide azélaïque :*

L'oxydation, à l'aide du permanganate de potassium, de l'acide ricinoléique, permettra d'obtenir l'acide azélaïque presque exempt d'acide subérique.

Ce procédé, préconisé par Maquenne (41) en 1899, est bien moins pénible que l'oxydation nitrique de l'huile de ricin et fournit un rendement supérieur. De plus il permet d'obtenir ce corps en grande quantité et presque complètement pur ; cependant, comme on ne peut opérer que sur de petites quantités d'acide ricinoléique à la fois, il faut un assez grand nombre d'opérations pour obtenir une certaine quantité d'acide azélaïque.

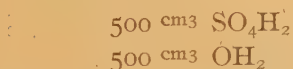
La rupture se fait uniquement à l'endroit de la double liaison suivant le processus :



Technique : Dans un Erlenmeyer de 2 litres on met 75 gr. de KMnO_4 dissous dans un litre d'eau. On chauffe à 35° au bain-marie.

Cette température atteinte on verse, d'un seul coup, 30 gr. d'acide ricinoléique dissous dans 200 cm^3 d'une solution de potasse à 4 %. Par agitation le mélange s'échauffe. Quand tout le permanganate est dissous, on verse dans une grande capsule de porcelaine et on porte au bain-marie. On maintient la température à 90° jusqu'à disparition de la couleur rouge du liquide.

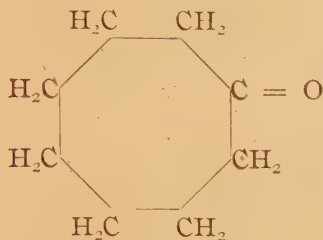
On ajoute alors 180 cm^3 d'une solution dédoublée d'acide sulfurique :



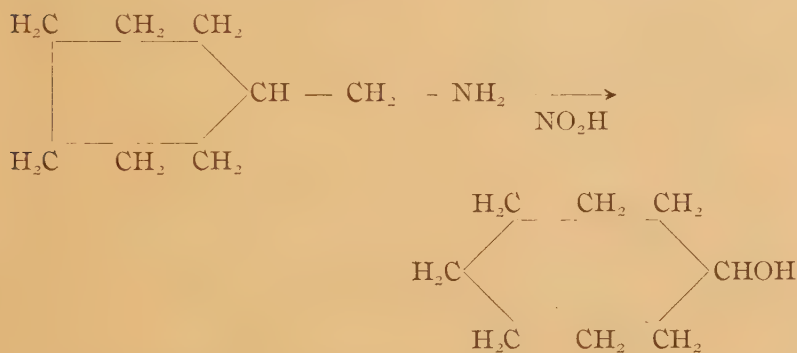
par petites portions.

Quand l'effervescence est calmée on filtre dans une capsule. Le précipité de bioxyde de manganèse est lavé à l'eau bouillante. La solution est abandonnée 24 heures et le lendemain on porte à évaporation. On concentre toutes les eaux mères au volume de 1 litre environ. Le résidu est essoré, lavé, séché. L'opération fournit 12 gr. 5 environ d'acide azélaïque. Rendement : 41 %.

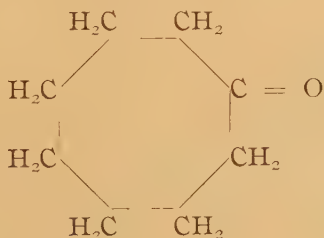
II). CYCLOOCTANONE ou AZÉLAONE.



La cyclooctanone fut obtenue pour la première fois en 1907 par Wallach (42). Cet auteur obtient par action de l'acide nitreux sur la cycloheptylméthylamine le cyclooctanol :



qui oxydé donne la cyclooctanone :



Tout comme pour la cycloheptanone, certains auteurs ont essayé d'obtenir l'azélaone impure par décomposition de l'azélaate de calcium. Le rendement est alors suffisamment faible, de l'ordre de 5 %.

Willstatter et Waser obtinrent l'azélaone très pure par réduction par l'hydrogène en présence de noir de platine (43) de la pseudo-pelletiérine (N. méthylgranatonine). Plus récemment, en utilisant l'azélaate de thorium, Ruzicka (44) augmente le rendement de 15 %.

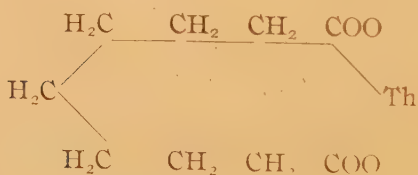
1) Préparation de l'azélaate de thorium.

La préparation de l'azélaate de thorium est absolument identique à celle du subérate de thorium (voir page 61).

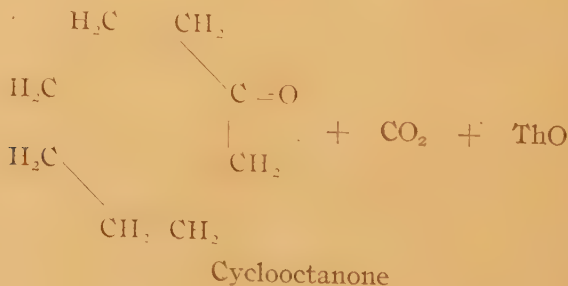
2) Décomposition du sel de thorium.

Le sel de thorium obtenu est soumis aux mêmes traitements que le subérate de thorium (voir pages 62 et 63).

La décomposition par la chaleur de l'azélaate de thorium s'effectuera suivant les réactions :



Azélaate de thorium



III) PURIFICATION DE LA CYCLOOCTANONE BRUTE.

a) Distillation fractionnée de la cyclooctanone brute :

La cyclooctanone obtenue contient une faible proportion de cycloheptanone provenant d'une faible quantité d'acide subérique, aussi la soumet-on à une distillation fractionnée.

Le produit brut obtenu à la sortie du four électrique est extrait à l'éther après lavage au bicarbonate de soude (pour éliminer les petites quantités de produits acides).

La solution étherée est traitée suivant le processus habituel : séchée sur du sulfate de soude, filtrée, distillée pour éliminer l'éther.

Les résidus sont placés dans un ballon surmonté d'une colonne de Vigreux et l'on procède à une distillation fractionnée.

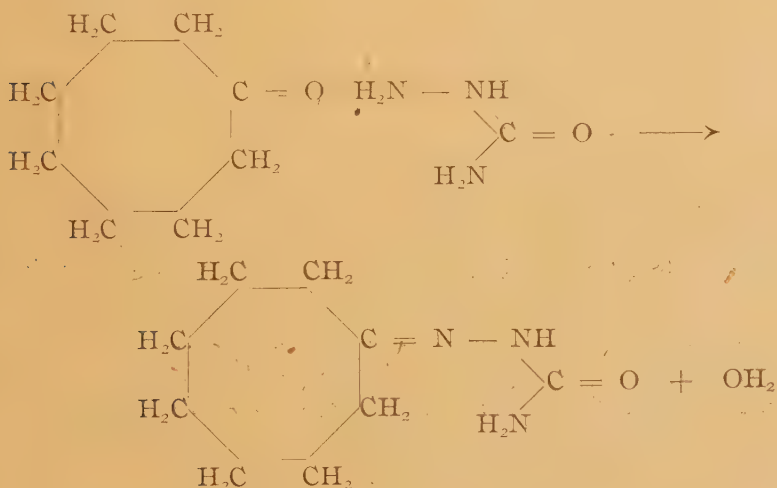
Nous avons recueilli séparément les portions passant

	avant		180°	
puis entre	I	—	180°	— 187°
—	II	—	187°	— 191°
—	III	—	191°	— 215°

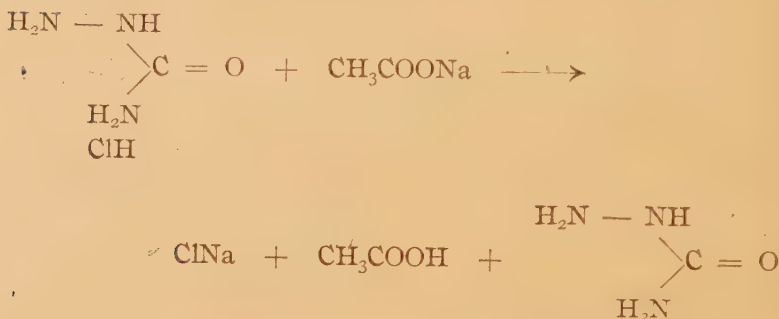
b) Préparation de la semicarbazone : Nous avons purifié la cétone obtenue par transformation en sa semicarbazone.

Pour cela, les portions comprises entre 180 et 215° sont soumises au même traitement.

Réactions :



L'acétate de semicarbazide réagissant mieux que le chlorhydrate de semicarbazide, on lui ajoute deux fois son poids d'acétate de sodium pour former du chlorure de sodium et de l'acétate de semicarbazide.



Technique : A 117 gr. de produit obtenu on ajoute un mélange de 117 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 234 = 117 × 2 d'acétate de sodium dissous dans des traces d'eau distillée.

La cétone est dissoute dans de l'alcool absolu. Après quelques minutes une masse cristallisée se forme. On chauffe au bain-marie une heure durant, et après refroidissement sous un courant d'eau on précipite la semicarbazone par addition d'eau.

Le précipité obtenu est essoré et séché à l'air. Son poids de fusion est 167°.

On purifie par recristallisations dans l'alcool éthylique :
F = 167-168°.

c) Régénération de la cétone.

La cétone est additionnée de trois fois son poids d'acide oxalique et disposée dans un ballon contenant de l'eau distillée. Elle est alors soumise à un entraînement à la vapeur d'eau.

La cétone entraînée est recueillie dans un flacon bien sec.

On procède alors à une extraction à l'éther. On lave au CO₃NaH. On sèche sur SO₄Na₂ et on distille l'éther.

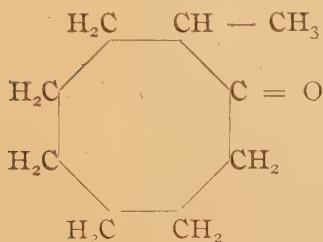
On distille le résidu dans un appareil à pression ordinaire.

La cyclooctanone passe à 196-197°

(P. F. = 37-38°)

II. — Homologue de la Cyclooctanone

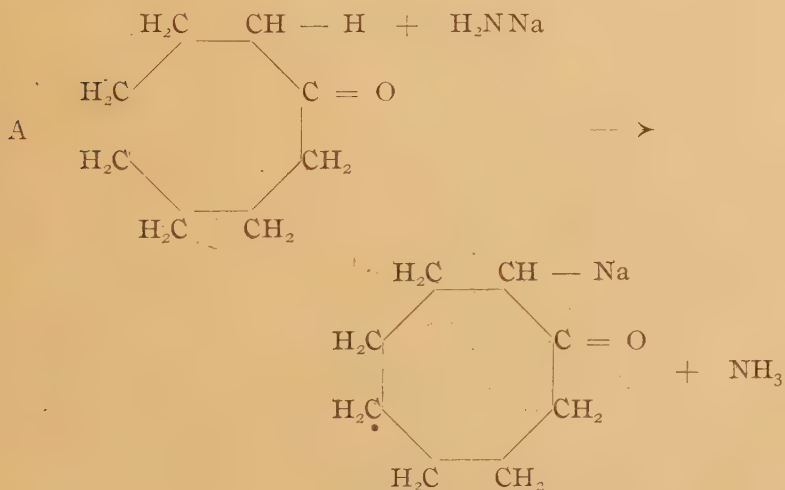
MÉTHYL₂ CYCLOOCTANONE.

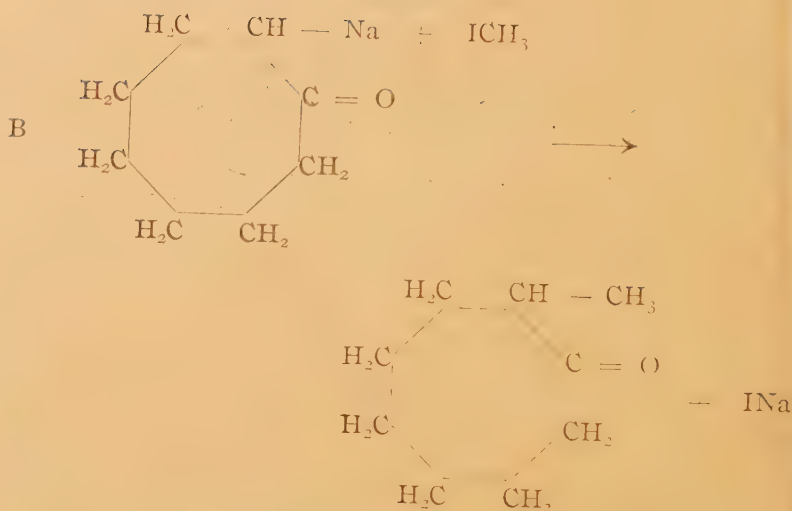


En vue de l'obtention de la méthyl₂cyclooctanone, nous avons utilisé la méthode déjà indiquée par M. Godchot, Mlle Cauquil et M. Bernoulli (45), méthode déjà utilisée pour l'obtention de la méthyl₂cycloheptanone,

Principe : Cette méthode consiste à faire agir l'iodure de méthyl sur le dérivé sodé de la cyclooctanone.

Réactions :





Technique : a) *Obtention du dérivé sodé de la cyclooctanone :*

On introduit 8 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé dans un ballon d'assez grande capacité et contenant 250 cm³ d'éther anhydre. Le ballon est muni d'un réfrigérant vertical et d'une ampoule à brome. Cette dernière servira à introduire par petites portions dans le ballon, 25 gr. de cyclooctanone également diluée dans l'éther anhydre. On chauffe deux heures durant au bain-marie en ayant soin d'agiter fréquemment le contenu du ballon, afin qu'une portion de l'amidure de sodium n'échappe pas à la réaction.

b) *Action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé :* Après refroidissement, on introduit progressivement 30 gr. d'iodure de méthyle et l'on continue à chauffer deux à trois heures environ au bain-marie. Avec une grande précaution on ajoute dans le ballon de l'eau ordinaire. L'iodure de sodium se dissout et la solution aqueuse est extraite à l'éther. Suivant la technique habituelle, la solution éthérée est décantée, lavée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 10 %, afin d'éliminer la monométhylamine qui a pu se former, séchée sur du SO₄Na₂ sec et distillée. Le poids de

résidu trouvé en fin de distillation est de 24 grammes. Il contient la cyclooctanone non méthylée, la méthylcyclooctanone et la diméthylcyclooctanone.

c) *Séparation des cétones* : La cyclooctanone n'ayant pas été méthylée au cours de la réaction formera avec une solution de bisulfite de soude, un composé bisulfitique solide, soluble dans l'eau. Cette combinaison est éliminée du reste des cétones par une extraction à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, au bicarbonate de soude, à l'eau pure et finalement séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est distillé et le résidu n'est autre que la méthylcyclooctanone.

α) *Régénération de la cyclooctanone non méthylée.* — Le composé bisulfitique dissous dans l'eau est fortement alcalinisé par de la soude caustique et soumis à un entraînement par la vapeur d'eau. Seule la cyclooctanone est entraînée. Elle est soumise à la technique habituelle, c'est-à-dire reprise par l'éther, et distillée. Le résidu est la cyclooctanone.

β) *Purification de la méthylcyclooctanone par passage à l'état de semicarbazone.* — 18 gr. de cyclooctanone méthylée brute sont traités par le mélange de 18 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 36 gr. d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau distillée. La cétone est dissoute dans l'alcool absolu et l'opération s'effectue à chaud au bain-marie. La semicarbazone est alors précipitée par l'eau, essorée, lavée à l'eau. Une première cristallisation dans l'alcool donne une semicarbazone fondant vers 167°-168°, qui n'est autre chose que la cyclooctanone. Après essorage on évapore l'alcool filtré de moitié. On laisse cristalliser. F = 126-127°. Ce point de fusion demeure invariable après plusieurs cristallisations.

d) *Récupération de la cétone* : F = 126-127° : La semicarbazone, additionnée de 3 fois son volume d'acide oxa-

lique et d'une certaine quantité d'eau (soit $18 \times 3 = 54$ gr. d'acide oxalique, 150 cm^3 d'eau pour 18 gr. de semicarbazone), est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. Après extraction à l'éther, libération de l'éther, la cétone est distillée dans le vide. Elle passe sous 14 mm. de mercure à 86° :

$$E_{14\text{mm}} = 86^\circ$$

et se présente sous forme d'un liquide à odeur camphrée.

Remarque : La cyclooctanone semble plus difficile à méthyler que la cycloheptanone. En effet, le pouvoir réactionnel est moins grand que lors de la méthylation de la cycloheptanone. Nous avons dû chauffer pour activer la méthylation.

D'autre part, il se forme très peu de composé diméthylé qui semble ne vouloir donner aucune combinaison cristallisée. On peut peut-être attribuer cette différence de comportement au plissement possible du cycle en C_8 ainsi que certaines recherches l'ont laissé entrevoir ; ce qui provoquerait un certain empêchement stérique.

DEUXIÈME PARTIE

L'EFFET RAMAN

I. — Généralités.

II. — Caractères essentiels de l'Effet Raman.

III. — Appareillage. — Technique.

1. *Dispositif optique expérimental.*

2. *Purification des liquides.*

3. *Obtention des spectres.*

a) Développement des spectres.

b) Repérage des clichés.

c) Appréciation des intensités.

L'EFFET RAMAN

I. — Généralités.

Lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence N_0 traverse un milieu transparent quelconque, solide, liquide ou gazeux (un tel milieu supposé non fluorescent), une partie incidente est réfléchie, une partie est transmise, une partie est absorbée et une partie est diffusée dans toutes les directions.

L'analyse spectrale de la lumière ainsi émise par un milieu non fluorescent montre :

1° Une radiation principale de fréquence N_0 , égale à celle du faisceau incident ; c'est le phénomène de la diffusion proprement dite ou encore de la diffusion moléculaire ;

2° De part et d'autre de la radiation N_0 on constate des radiations de moindre intensité, de fréquence :

1° $N_1 = N_0 - n_1$	2° $N'_1 = N_0 + n_1$
$N_2 = N_0 - n_2$	$N'_2 = N_0 + n_2$
»	»
»	»
»	»
»	»
»	»
etc...	etc...

Les premières sont dites *raies négatives*, les deuxièmes *raies positives* ; elles sont symétriques par rapport à la radiation excitatrice N_0 .

Les raies positives ont une intensité rapidement décroissante quand on s'éloigne de N_0 ; on n'en observe en général qu'un petit nombre ; tandis que les raies négatives peuvent être assez nombreuses.

Les grandeurs n_1 , n_2 , etc..., sont indépendantes de N_0 mais dépendent uniquement du milieu, elles sont appelées fréquences caractéristiques du milieu et constituent les **Raies Raman** ;

Le phénomène qui leur donne naissance étant l'**Effet Raman**.

L'étude de la diffusion moléculaire avait déjà permis dès 1923 à Smekal en Autriche, à Cabannes en France, d'entrevoir l'existence de radiations secondaires à côté de la radiation principale. Mais c'est seulement en mars 1928 qu'un savant hindou, sir Venkata Raman (46), publiait la découverte expérimentale du « nouveau rayonnement » observé sur un grand nombre de substances.

Peu de temps après, en mai 1928, des physiciens russes : Landsberg et Mandelstamm, obtenaient le même résultat dans l'étude de la diffusion par le quartz et le spath d'Irlande.

De nombreux physiciens et chimistes ont depuis lors étudié le nouveau phénomène, entre autres, ce sont Gerlach en Allemagne, Dadiou, Kohlrausch en Autriche, Wood en Angleterre, Bonino, Rasetti en Italie, Cabannes, Daure, Godchot, Lespieau, Bourguel, Dupont en France, etc... (47).

II. — Caractères essentiels de l'Effet Raman.

Les raies Raman ou radiations secondaires, se présentent à nous sous la forme de raies fines ou de bandes étroites, parfaitement distinctes les unes des autres.

Les raies positives, à gauche de la raie excitatrice du mercure, sont rapidement décroissantes tandis que les raies négatives à droite, peuvent s'observer loin de cette même raie excitatrice.

Les différences $n_1, n_2 \dots$ etc... entre les fréquences des raies secondaires et la fréquence excitatrice N_0 sont indépendantes de la fréquence N_0 . Elles sont exprimées en nombre d'ondes par cm. et sont appelées *fréquences Raman* ; leur ensemble constitue le *spectre Raman* du milieu étudié. Ce sont des Constantes physiques caractéristiques de ce milieu, puisqu'elles varient suivant la nature du milieu.

III. — Appareillage - Technique.

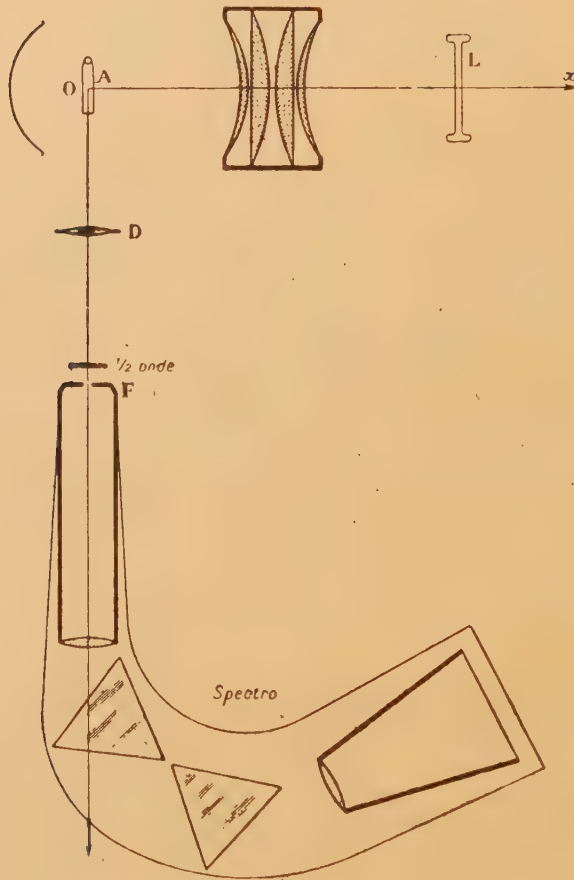
L'Effet Raman est peu intense. L'ensemble de la lumière diffusée ne représente que quelques cm. de la lumière incidente, et la raie de diffusion à elle seule entre, en gros, pour les 9/10^e dans ce total. Des précautions spéciales seront donc indispensables. D'autre part, il faut pouvoir transformer les enregistrements photographiques, par des calculs aussi simples que possible, en données numériques précises.

Le traité de Kohlrausch (48) (pages 17 à 50) ainsi que le compte rendu de la 3^e réunion de l'Institut d'Optique, en 1932 : Cabannes (49), Daure (50), exposent longuement les montages et le mode de calcul.

I. DISPOSITIF OPTIQUE EXPÉRIMENTAL.

Principe : La source lumineuse utilisée doit être rectiligne et doit avoir une intensité aussi grande que possible. Son image est projetée à l'intérieur du milieu à étudier. On obtient ainsi un faisceau d'intensité maximum que l'on concentre au moyen de lentilles, sur la fente d'un spectographe. Un condensateur à lentilles, placé convenablement sur le trajet des rayons lumineux issus de la lampe à vapeur de Hg, donne une image de la source qui vient se former juste dans une cuve à faces parallèles destinées à contenir le tube qui plonge dans le toluène, c'est-à-dire un liquide d'indice voisin, qui évite l'effet de dioptrie.

Schéma de l'appareil :



a) Sources lumineuses :

Une source monochromatique étant à proprement parler inconnue, on utilise en pratique une source discontinue.

Nous avons utilisé une lampe en quartz à vapeur de mercure fonctionnant sur un courant continu, et disposée de manière à donner un trait de feu rectiligne d'une dizaine de cm. de longueur.

La lampe, fournie par la maison Gallois, était placée dans une lanterne close, ce qui diminue l'illumination générale de la pièce et permet d'être protégé contre les rayons ultra-violets.

b) *Filtres absorbants* :

Pour pouvoir séparer les diverses excitations dues aux radiations différentes de l'arc au mercure, on interpose sur le trajet de la lumière des filtres absorbants. Nous avons utilisé le filtre Wratten afin d'éliminer toute la partie non comprise entre 4080 et 5100 $\text{\AA}$.

c) *Spectrographes* :

Il faut en outre avoir un spectrographe très lumineux et assez dispersif. Pour éclaircir fortement la plaque photographique, l'objectif de chambre doit être très ouvert.

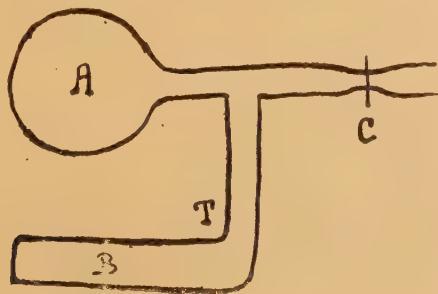
De telles conditions sont remplies par le spectrographe fourni par la Société générale d'Optique dont M. Cojan est le directeur technique.

La dispersion linéaire de ce spectrographe est de 20-50 unités $\text{\AA}$ au millimètre et est ouvert à $f/3$.

2. PURIFICATION DES LIQUIDES.

De grandes précautions sont à prendre pour éviter toute lumière parasite gênante, ou une fluorescence généralement assez intense due à des impuretés chimiques.

Pour remédier à cet inconvénient le liquide est distillé dans le vide et sans ébullition, par refroidissement du corps dans un appareil en verre scellé, de forme particulière :



Le ballon est soigneusement lavé au préalable à l'aide d'une solution sulfurique de bichromate de potasse, à chaud. Il est ensuite rincé à l'eau distillée, à l'alcool, à l'éther, et est ensuite séché à l'étuve à 100°.

Le liquide à étudier est introduit dans le ballon A et le tube est fermé en C à la flamme, après avoir opéré un vide poussé à l'intérieur du tube.

On distille alors le liquide contenu en A en refroidissant le tube B au moyen d'un mélange réfrigérant composé d'acétone et de neige carbonique dont la température peut atteindre facilement — 60°.

Quand le liquide dépasse légèrement la partie coudée T du tube B, on arrête la distillation — et l'on porte le tube dans une cuve à faces parallèles remplie de toluène et dont les faces opposées à l'entrée du faisceau incident sont noircies.

La presque totalité de nos corps était liquide à la température ordinaire. De très rares cependant, tels que la cyclooctanone étant cristallisée ($F = 37^{\circ}$), nous avons dû utiliser un montage spécial afin de maintenir le corps à l'état liquide : une plaque électrique chauffante était disposée près du bain de toluène dans lequel plongeait le tube Raman.

3. OBTENTION DES SPECTRES.

Il faut en moyenne 5 à 6 heures pour avoir un spectre complet.

a) Développement des plaques :

Les clichés obtenus sont plongés pendant 20 minutes dans une solution révélatrice dont la formule est la suivante :

Genol	4 gr.
Sulfite de soude cristallisé	80 gr.
Hydroquinone	7 gr.
Carbonate de soude cristallisé	80 gr.
Bromure de potassium	1 gr. 5
Eau, q. s. p.	1000 cm ³

On lave rapidement à l'eau courante et l'on fixe pendant 20 minutes dans le bain suivant :

Hyposulfite de soude cristallisé	450 gr.
Bisulfite de soude à 36°B.	50 gr.
Eau, q. s. p.	1000 cm ³

On achève de laver à l'eau courante deux heures environ et l'on laisse sécher à l'air.

b) Repérage des clichés :

La lecture des clichés s'effectue au moyen d'une machine à diviser munie d'un microscope spécialement construit par Baudouin pour la mesure des spectres.

Il est commode d'utiliser l'arc au fer comme spectre de référence ; un volet disposé devant la fente du spectrographe et portant trois ouvertures carrées, en diagonale, permet d'encadrer le spectre Raman entre deux spectres du fer.

Les reproductions de l'arc du fer, dues à Fabry et Buisson (51) facilitent le repérage des raies. Etant données les longueurs d'ondes, on en prend les inverses et on calcule les différences avec l'inverse de la longueur d'onde de la raie excitatrice.

c) Appréciation des intensités :

Nous avons classées les raies en :

très forte	T.F.
très large	T.L.
forte	F.
large	L.
Moyenne	f.
faible	f.f.
floue	f.f.f.

Pour les raies caractéristiques de largeur importante, nous avons déterminé les longueurs d'onde et les fréquences en résultant, en faisant nos pointages sur les extrémités encadrant les raies et en prenant la moyenne des déterminations. Nous indiquerons en outre dans ce cas l'amplitude de la raie.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

- I. — Spectres des cétones cyclopentaniques.
- II. — Spectres des cétones cyclohexaniques.
- III. — Spectres des cétones acétylcyclohexaniques.
- IV. — Spectres des cétones cycloheptaniques.
- V. — Spectres des cétones cyclooctaniques.

I. — Spectres des cétones cyclopentaniques
donnés par M. L. PIAUX (52)

Cyclopentanone	Méthyl ₂ cyclopentanone	Méthyl ₄ cyclopentanone
473 m	258 aF	488 f
580 f	457 tf	539 fl
711 m	556 aF	789 f
811 m	706 F	812 aF
893 F	840 m	840 f
960 m	888 m	930 f
1024 aF	924 m	990 m
1153 m	983 f	1075 tf
1232 f	1006 m	1130 tf
1272 f	1131 f	1156 f
1408 aF	1156 f	1198 f
1454 aF	1184 f	1229 af
1726 aF	1198 f	1271 af
1746 aF	1278 aF, L	1313 af
2882 F	1332 tf	1353 af
2905 F	1408 aF	1408 aF.
2972 T.F	1455 F, L	1460 aF
	1735 F, L	1744 aF
	2874 T, F	2874 T.F
	2906 aF	2906 aF
	2930 aF	2930 aF
	2966 T, F	2966 T.F

II. — Spectres des cétones cyclohexaniques
donnés par M. L. PIAUX (52)

cyclohexanone	Méthyl ₂ cyclohexanone	Méthyl ₃ cyclohexanone	Méthyl ₄ cyclohexanone
3 f	289 f	396 m	378 m
1 aF	326 f	439 f	428 f
6 af	393 aF	490 f	492 m
4 aF	426 aF	514 f	505 f
6 F	501 f	643 aF	690 f
7 f	575 aF	749 aF	747 F
4 aF	660 aF	825 tf	807 af
9 f	722 F	945 f	900 tf
2 f	839 aF	968 m	952 tf
93 m	866 m	1045 m	1009 aF
21 F	893 tf	1081 aF	1084 aF
52 f	937 tf	1123 aF	1123 aF
74 m	970 m	1205 aF	1183 m
15 m	991 aF	1226 aF	1218 m
22 aF	1022 tf	1266 f	1252 m
47 aF	1054 m	1316 m	1300 f
36 m	1069 m	1335 aF	1318 aF
16 aF	1085 m	1360 f	1350 af
16 f	1123 aF	1493 aF	1365 af
22 aF	1148 m	1457 F. 1	1421 m
52 F	1216 m	1712 aF, 1 = 16	1460 F. 1
09 F. 1 = 16	1237 f	2851 m	1713 F, 1 = 12
64 TF	1246 aF	2870 TF	2852 TF
97 TF	1315 F	2897 aF	2870 TF
50 TF	1362 af	2929 F	2896 F
	1424 aF	2961 TF	2930 F
	1456 aF. 1		2964 TF
	1712 F. 1 = 14		
	2862 F		
	2902 aF		
	2936 T.F		
	2964 T.F		

III. — Spectres des cétones acétyleyclohexaniques.

Acétyleyclohexane



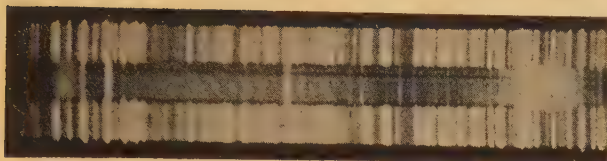
320	f
381	fff
437	f
495	fff
603	F
765	F
814	F
1022	f
1120	ff
1177	ff
1257	f L
1430	F L
1457	TF TL
1707	TF, l = 7,6
2771	TF L
2884	F
2945	T L

HOMOLOGUES DE L'ACÉTYLCYCLOHEXANE.

Diméthylcyclohexylcétones

Diméthyl_{1,3}cyclohexylcétones

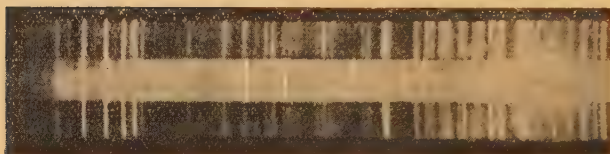
A. Diméthyl_{1,3} cyclohexylcétone active
à (d) composé A : *cis*.



93
243 F
294,5 F
437 ff
462 ff
523 f
563 ff
598 fff
703 F
791 F
806 fff
947 f
1032 f
1072 F
1171 ff
1220 ff
1430 TF, 1 = 18
1709 TL : 9 cm. ⁻¹ 1
2804 TF
2884 TF
2920 F
2930 F

A. Diméthyl_{1,3} cyclo hexyl cétone active.

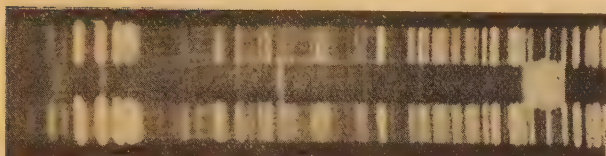
b (g) Composé B : trans.



145 fff
243 fff
412 ff
523 f
558 f
658 F L.
776,5 F
865 f
923 f
986 f
1082 F
1120 f
1205 F
1290 fff
1444 F L.
1627 f.
1704 F I_e = 9,5
2590 TF
2773 TF
2820 F
2852 F
2872 F .

B. Diméthyl_{1,3} cyclo hexyl cétone inactives

a (*d* + *l*) *cis*.



93 f
243 ff
422 fff
437 ff
525,5 f
598 f
703 F
791 F
840 f
845 f
947 ff
995,5 ff
1072 F
1171 f
1220 f
1260 f
1346 ff
1440 F. L.
1705,5 F, 1 = 7,2
2597 TF
2778 f
2845 TL

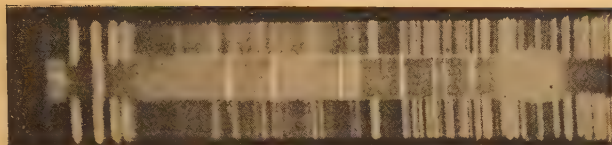
B. Diméthyl_{1,3}cyclohexyl cétone inactive

b (d + l) trans



228 fff
279 fff
335,5 ff
386,5 ff
437 f
563 ff
673 f
772 ff
791 fff
816 fff
914 fff
957 fff
1032 f
1101 ff
1171 ff
1194 f
1220 f
1289 f
1368 ff
1444 F L
1648 F.L. = 8,2
1708 F, l = 8,1
2590 F, TL
2759 F
2790 TL

Dimethyl-1,4 cyclohexylcétone



269	fff
327	f
358	fff
498	fff
603	ff
654	F
695	fff
768	F
957	fff
1122	f
1171	F. large
1220	F
1257	F
1444	TF large
1709	F, l = 9 cm. ⁻¹
2702	F TL
2771	F
2884	F
2943	TL

IV. — Spectres des cétones cycloheptaniques.

Cycloheptanone



163	ff
243	fff
296	ff
618	ff
697	F
781	f
845	ff
982,5	f
1039	F
1082	ff
1257	f
1323	f
1442	F
(1) 1702,25	F, $L = 12,7$
2598	TF TL
2758	f
2823	TL

(1) Mlle Biquard (53) note 1697. Cette légère modification est sans doute due à une différence d'interprétation, 1702.25 étant comme nous l'avons déjà indiqué la moyenne calculée des fréquences aux extrémités de la raie, alors que 1697 donné par Mlle Biquard est probablement une extrémité de la bande.

HOMOLOGUES DE LA CYCLOHEPTANONE.

I. — *Homologues méthylés.*

Méthylcycloheptanone



253 f
293 fff
371 ff
462,5 fff
518 ff
558 ff
638 fff
722 f
918 f
995,5 f
1043,5 fff
1106 f
1220 fff
1292,5 f
1360 ff
1444 F L
1706 TF, L = 14,5
2590 TF L
2787 F
2848 T L
2920,5 f
2960,5 f

Diméthyl_{2,2}cycloheptanone



147 ff
171 fff
284 f
372 ff
422 ff
470 ffr
543 ff
643 F
767 fff
781 ff
806 ff
845 f
937 F L
1031 f L
1171 TF
1442 TF L
1705 TF, 1 = 9,9
2630 TF L
2791 f
2836,5 large nette

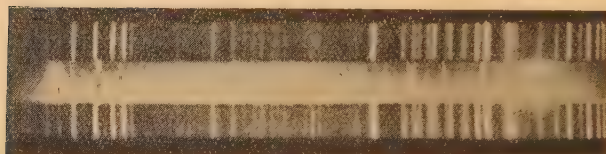
3° Triméthyl cycloheptanones

a) triméthyl_{2,2,5} cycloheptanone



147	fff
222	fff
243	fff
295	ff
355	fff
358	f
470	f
518	fff
533	fff
603	f
683	F
713	F
792	f
845	ff
900	ff
957	F
1032	ff
1171	fff
1220	fff
1257	fff
1442	F
1706	TF, L, = 13,5
2697,5	TF TL
2755	f
2925	TF, L

b) Triméthyl 2.2.4 ou 2.2.6 cycloheptanone



132	f
163	fff
268	ff
424	ff
470	fff
508	ff
533	f
645,5	F L
770	f
820	ff
947	F
986	ff
1066	aF
1187	fff
1228	fff
1369	ff
1444	TF L
1709	TF, L = 8,8
2509	fff
2578	TL, F
2702	fff
2792	TF
2849	TL
2900	fff
2928,5	f

II. — *Homologues éthylés de la cycloheptanone.*

1° Ethylcycloheptanone



212	f
284	fff
523	ff
623	fff
683	f
796	F
976	f
995,5	F
1444	L, F
1577	F
1706	TF, L, = 12,6
2611	F L
2775	f
2836	TF L
2920,5	f

2° Diéthylcycloheptanone



212 fff

513 fff

618 fff

688 F

776,5 f

981 f

1048 ff

1271 ff

1363 fff

1444 T.L.F

1595 fff

1703,2 TF, L = 6,3

2594,5 L

2779 F

2868 FL

V. — Spectres des cétones cyclooctaniques.

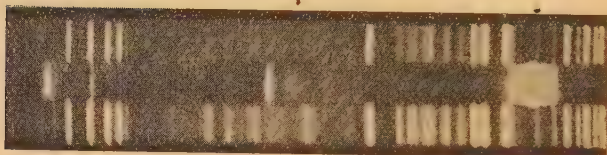
Cyclooctanone



243	f
356	fff
566	fff
571,5	fff
701	fff
744	F 1
880	f
979	F
1089	f
1296	f L
1446	TF
1708	TF, $L = 12,1$
2599	TF
2771	F
2818	f
2867	L F

HOMOLOGUE MÉTHYLÉ DE LA CYCLOOCTANONE.

Méthyl cyclooctanone



143 f
243 ff
346 fff
513 fff
568 ff
722 F L,
912 F
976 L, f
1015 f L,
1295 L, f
1444 TF
1627 TF
1706 TF, L_r = 12,2
2599 TF
2840 FI,

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS *CONCLUSIONS*

- I. — Examen de la raie caractéristique de la liaison $C = O$.
- II. — Influence des substitutions dans les cycles.
- III. — Essai d'extension de la loi donnée par MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil.
- IV. — Remarques.

		CÉTONES CYCLOOCTANIQUES	
cycloheptanone	Diéthylcycloheptanone	Cyclooctanone	Méthyl cyclooctanone
212 f	212 fff	243 f	143 f
284 fff	513 fff	356 fff	243 ff
523 ff	618 fff	566 fff	346 fff
623 fff	688 F	571,5 fff	513 fff
683 f	776,5 f	701 fff	568 ff
796 F	981 f	744 F 1	22 F L
976 f	1048 ff	880 f	912 F
995,5 F	1271 ff	979 F	976 L f
1444 L F	1363 fff	1089 f	1015 f L
1577 F	1444 T.L.F	1296 f L	1295 L f
1706 TF, L = 12,6	1595 fff	1446 TF	1444 TF
2611 F L	1703,2 TF, L = 6,3	1708 TF, L = 12,1	1627 TF
2775 f	2594,5 L	2599 TF	1706 TF, L = 12,2
2836 TF L	2779 F	2771 F	2599 TF
2920,5 f	2868 FL	2818 f	2840 FL
		2867 L F	

CÉTONES CYCLOHÉXANIQUES

Cyclohexanone	Méthyl ₂ cyclohexanone	Méthyl ₃ cyclohexanone	Méthyl ₄ cyclohexanone
313 f	289 f	396 m	378 m
411 aF	326 f	439 f	428 f
490 af	393 aF	490 f	492 m
654 aF	426 aF	514 f	505 f
750 F	501 f	643 aF	690 f
790 f	575 aF	749 aF	747 F
841 aF	660 aF	825 tf	807 af
894 f	722 F	945 f	900 tf
912 f	839 aF	968 m	952 tf
993 m	866 m	1045 m	1009 aF
1021 F	893 tf	1081 aF	1084 aF
1052 f	937 tf	1123 aF	1123 aF
1074 m	970 m	1205 aF	1183 m
1115 m	991 aF	1226 aF	1218 m
1222 aF	1022 tf	1266 f	1252 m
1247 aF	1054 m	1316 m	1300 f
1266 m	1069 m	1335 aF	1318 aF
1316 aF	1085 m	1360 f	1350 af
1346 f	1123 aF	1493 aF	1365 af
1422 aF	1148 m	1457 F. 1	1421 m
1452 F	1216 m	1712 aF, 1 = 16	1460 F. 1
1709 F. 1 = 16	1237 f	2851 m	1713 F, 1 = 12
2864 TF	1246 aF	2870 TF	2852 TF
2897 TF	1315 F	2897 aF	2870 TF
2950 TF	1362 af	2929 F	2896 F
	1424 aF	2961 TF	2930 F
	1456 aF. 1		2964 TF
	1712 F. 1 = 14		
	2862 F		
	2902 aF		
	2936 T.F		
	2964 T.F		

TABLEAU GÉNÉRAL DES SPECTRES

CÉTONES ACÉTYL CYCLOHEXANE			
(Diméthyl acétyl cyclohexane)			
Acétylcyclohexane	Diméthyl ^{1,3} active cis	Diméthyl ^{1,3} active trans	Diméthyl ^{1,3} inactive
320 f	93 f	145 fff	93 f
381 fff	243 F	243 fff	243 ff
437 f	294,5 F	412 ff	422 fff
495 fff	437 ff	523 f	437 ff
603 F	462 ff	558 f	525,5 f
765 F	523 f	658 F L	598 f
814 F	563 ff	776,5 F	703 F
1022 f	598 fff	865 f	791 F
1120 ff	703 F	923 f	840 f
1177 ff	791 F	986 f	845 f
1257 f L	806 fff	1082 F	947 ff
1430 F L	947 f	1120 f	995,5 ff
1457 TF TL	1032 f	1205 F	1072 F
1707 TF, l = 7,6	1072 F	1290 fff	1171 f
2771 TF L	1171 ff	1444 F L	1220 f
2884 F	1220 ff	1627 f	1260 f
2945 T L	1430 TF, l = 18	1704 F L, = 9,5	1346 ff
	1709 TL : 9 cm ⁻¹ l	2590 TF	1440 F. L
	2804 TF	2773 TF	1705,5 F
	2884 TF	2820 F	2597 TF
	2920 F	2852 F	2778 f
	2930 F	2872 F	2845 TL

ES DES CÉTONES CYCLIQUES ÉTUDIÉES

LIQUIDES.

(hexane)

cis	Dimethyl _{1,3} inactive trans	Dimethyl _{1,4}	Cycloheptanone	Méthylcyclo
	228 fff	269 fff	163 ff	253
	279 fff	327 f	243 fff	293
	335,5 ff	358 fff	296 ff	371
	386,5 ff	498 fff	618 ff	462
	437 f	603 ff	697 F	518
	563 ff	654 F	781 f	558
	673 f	695 fff	845 ff	638
	772 ff	768 F	982,5 f	722
	791 fff	957 fff	1039 F	918
	816 fff	1122 f	1082 ff	995
	914 fff	1171 F. large	1257 f	1043
	957 fff	1220 F	1323 f	1106
	1032 f	1257 F	1442 F	1220
	1101 ff	1444 TF large	1702,25 F, L = 12,7	1292
	1171 ff	1709 F, l = 9 cm.	2598 TF TL	1360
	1194 f	2702 F TL	2758 f	1444
	1220 f	2771 F	2823 TL	1706
	1289 f	2884 F		2590
	1368 ff	2943 TL		2787
	1444 F L			2848
	1648 F.L. = 8,2			2920
	1708 F, l = 8,1			2960
	2590 F, TL			
	2759 F			
	2790 TL			

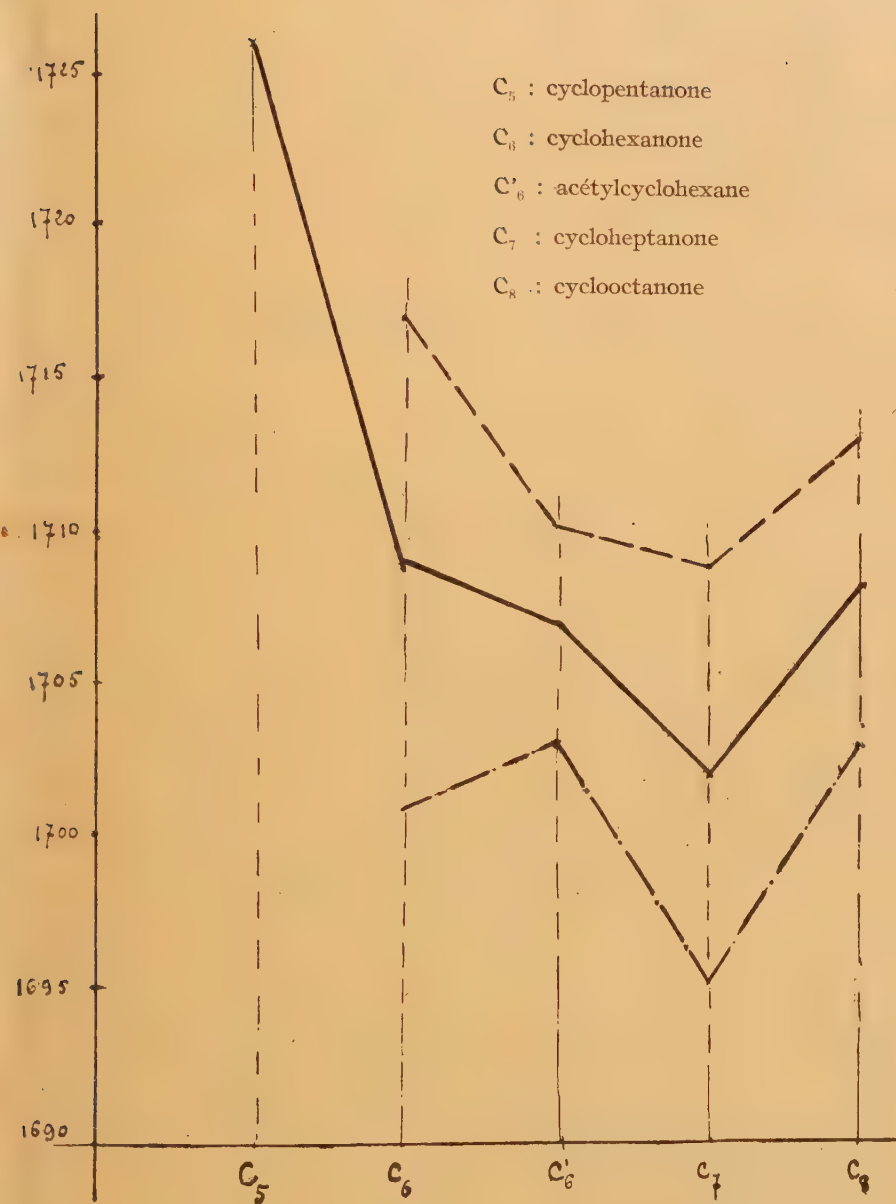
= 7,2

CÉTONES CYCLOHEPTANIQUES

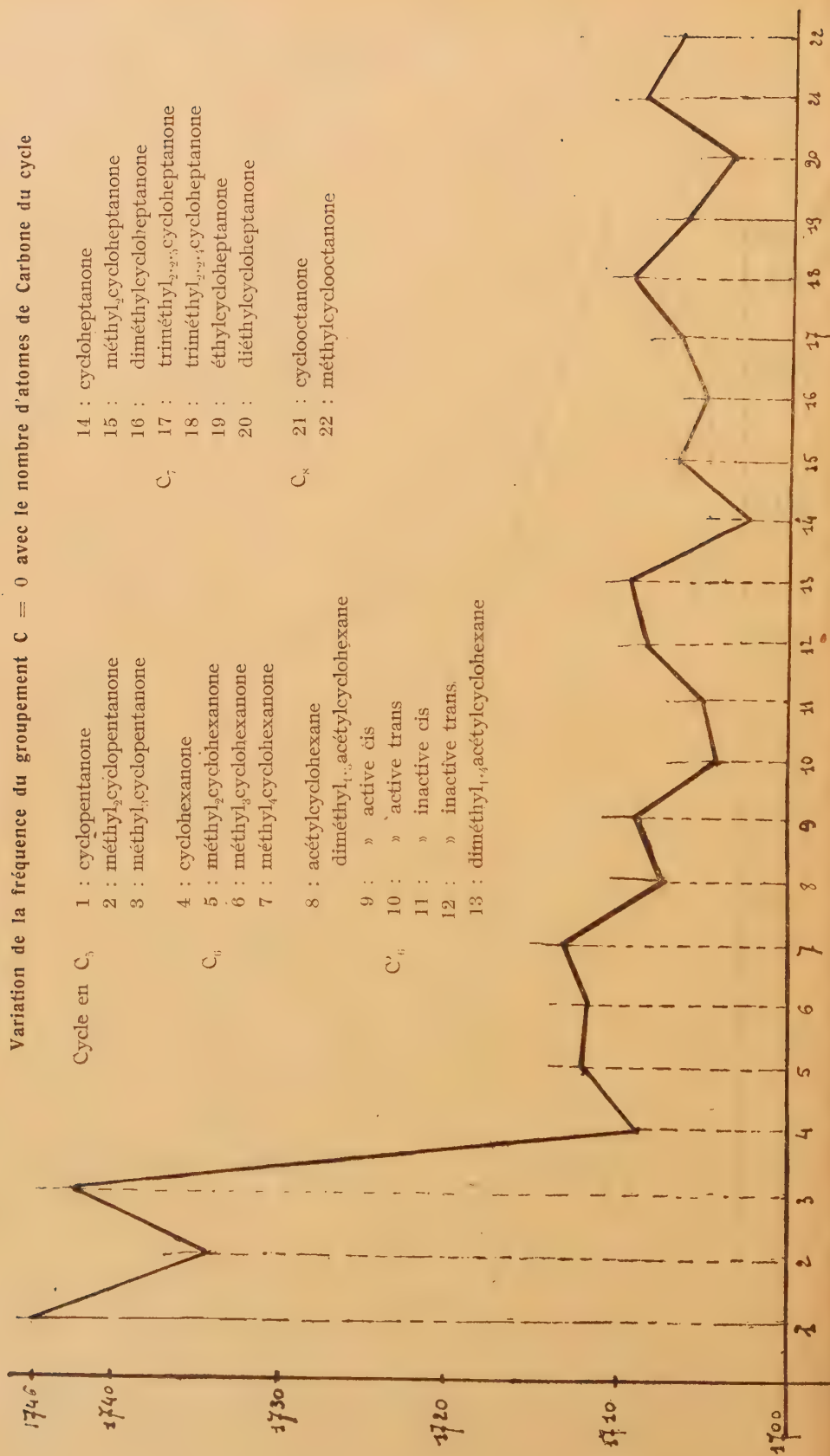
heptanone	Diméthyl cycloheptanone	Triméthyl cycloheptanones		Eth
		2-2-5		2-2-4
f	147 ff	147 fff	132 f	
fff	171 fff	222 fff	163 fff	
ff	284 f	243 fff	268 ff	
5 fff	372 ff	295 ff	424 ff	
ff	422 ff	355 fff	470 fff	
ff	470 fff	358 f	508 ff	
fff	543 ff	470 f	533 f	
f	643 F	518 fff	645,5 F L	
f	767 fff	533 fff	770 f	
5 f	781 ff	603 f	820 ff	
5 fff	806 ff	683 F	947 F	
f	845 f	713 F	986 ff	
fff	937 F L	792 f	1066 aF	
5 f	1031 f L	845 ff	1187 fff	
ff	1171 TF	900 ff	1228 fff	
F L	1442 TF L	957 F	1369 ff	
TF, L = 14,5	1705 TF, l = 9,9	1032 ff	1444 TF L	
TF L	2630 TF L	1171 fff	1709 TF, L = 8,8	
F	2791 f	1220 fff	2509 fff	
T L	2836,5 large nette	1257 fff	2578 TL F	
5 f		1442 F	2702 fff	
5 f		1706 TF, L = 13,5	2792 TF	
		2697,5 TF TL	2849 TL	
		2755 f	2900 fff	
		2925 TF, L	2928,5 f	

CÉTONES CYCLOPENTANIQUES

Cyclopentanone	Méthyl ₂ cyclopentanone	Méthyl ₃ cyclopentanone
473 m	258 aF	488 f
580 f	457 tf	539 fl
711 m	556 aF	789 f
811 m	706 F	812 aF
893 F	840 m	840 f
960 m	888 m	930 f
1024 aF	924 m	990 m
1153 m	983 f	1075 tf
1232 f	1006 m	1130 tf
1272 f	1131 f	1156 f
1408 aF	1156 f	1198 f
1454 aF	1184 f	1229 af
1726 aF	1198 f	1271 af
1746 aF	1278 aF, L	1313 af
2882 F	1332 tf	1353 af
2905 F	1408 aF	1408 aF, l
2972 T.F	1455 F, L	1460 aF
	1735 F, L	1744 aF
	2874 T, F	2874 T.F
	2906 aF	2906 aF
	2930 aF	2930 aF
	2966 T, F	2966 T.F



Variation de la fréquence du groupement C = O avec le nombre d'atomes de Carbone du cycle



INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

I. — Raie caractéristique du groupement $C = O$

A) De l'examen du tableau d'ensemble on peut tirer les conclusions suivantes :

1^o La fréquence caractéristique du groupement fonctionnel $= C = O$ se trouve, avec quelques légères modifications, comprise entre 1702 et 1720, et plus spécialement dans la région 1707-1709.

Cette raie dédoublée dans le cas de la cyclopentanone en deux raies, l'une de fréquence 1726, l'autre de fréquence 1746 comme l'a indiqué M. L. Piaux (1), ne présente plus, par la suite, qu'une seule raie, de fréquence nettement plus faible, mais forte, nette, très large, et dont l'amplitude peut varier de 7 cm^{-1} jusqu'à 14 cm^{-1} comme l'indique le graphique ci-contre.

2^o On constate, en outre, le peu de modifications que subit la fréquence correspondant à la fonction $C = O$, suivant que cette même fonction est extranucléaire comme dans le cas de l'acétylcyclohexane, ou fait partie du noyau, comme dans le cas de la cyclohexanone.

(⁰) Toutefois, Reitz (54) n'observe qu'une raie pour la liaison cétonique de la cyclopentanone, tandis que l'examen du cliché au microscope permet à Mlle Eiquard de pointer 2 raies, alors que l'enregistrement microphotométrique ne lui permet pas de les déceler nettement (55).

Elle est en effet, dans le premier cas, caractérisée par une raie forte, large, s'étendant de 1704 à 1711.6, alors que dans le deuxième cas, M. L. Piaux indique une raie large de 16 cm. dont 1709 est probablement la moyenne calculée des extrémités de cette bande.

3° Très récemment, Mlle Biquard (55) faisait connaître le spectre Raman de l'indanone. Elle remarquait que l'Indanone présentait pour la liaison $C=O$ une raie ou deux raies suivant l'état physique dans lequel se trouvait cette cétone. Ces deux raies, très nettement distinctes, dans le cas de l'indanone cristallisée, se trouvent encore comprises dans la région indiquée précédemment, puisqu'une raie a pour fréquence 1703 et l'autre 1715 cm^{-1} .

4° Comparons les nombres trouvés caractérisant les fréquences des cétones hydroaromatiques du tableau général avec ceux que donnent Kohlrausch (56) pour les cétones grasses :

Acétone	$CH_3 - CO - CH_3$: 1712
Diéthylcétone	$C_2H_5 - CO - C_2H_5$: 1724
Méthyléthylcétone	$H_3C - CO - C_2H_5$: 1734
Méthylpropylcétone	$H_3C - CO - C_3H_7$: 1718

Sans doute ces fréquences sont-elles un peu plus élevées, mais elles demeurent toutefois du même ordre de grandeur.

II. — Substitutions méthylées ou éthylées dans les cycles.

La substitution dans le noyau d'un ($-CH_3$) ou ($-C_2H_5$) produit en général un léger abaissement de fréquence, en particulier pour la raie forte de la région 800 ; cette diminution étant d'autant plus élevée que le cycle a moins d'atomes de carbone, à tel point que dans les cycles en C_7 et C_8 la substitution d'un ($-CH_3$) ne semble pas modifier notablement le spectre.

Ainsi les spectres de la cyclooctanone et de la méthylcyclooctanone sont presque semblables ; l'examen des deux spectres fait apparaître le même nombre de raies avec pour fréquence de faibles modifications.

(A titre d'exemple, citons 243 pour les deux cétones, 571 au lieu de 568, 744 au lieu de 722, 978 au lieu de 976, etc., etc...)

III. — Raie caractéristique du cycle.

Dans la région 800 on constate une raie forte subissant un léger abaissement avec non seulement le nombre de substitutions mais avec le cycle.

MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil (57) ont donné, à la suite de leur travaux, une relation liant le nombre d'atomes de carbone d'un cycle avec la fréquence caractéristique Raman : *le produit du carré de la fréquence Raman par le nombre d'atomes de carbone du cycle est sensiblement constant.*

Cette loi est de la forme :

$$f^2 \cdot n = 38.5 \times 10^{15}$$

dans laquelle f est la fréquence Raman, n le nombre d'atomes de carbone du cycle.

Cette relation fut corroborée par Marius Aubert (58) dans le cas des carbures cyclaniques en se basant sur l'observation suivante :

On sait que l'angle de deux hauteurs dans un tétraèdre régulier a pour valeur $109^{\circ}28'$. On peut alors considérer que l'angle normal des valences du carbone a pour valeur $\alpha = 109^{\circ}28'$. Si l'on cherche à former un cycle avec une chaîne de tétraèdres, on doit nécessairement dévier de leur position normale les valences du carbone. Cette déviation des directions de valences produit dans le système cyclique une tension τ due à von Bayer.

Bayer prend pour mesure de τ , pour un carbure cyclique saturé dont le noyau contient n atomes de carbone, la moitié

de la différence entre l'angle normal α des valences du carbone et l'angle β du polygone régulier de n côtés formant le cycle

$$\beta = \frac{180^\circ (n-2)}{n}$$

Et l'on a :

$$\tau = \frac{1}{2} \left[109^\circ 28' - \frac{180^\circ (n-2)}{n} \right]$$

ou si l'on exprime les angles en minutes :

$$(1) \quad \tau = \frac{10800 - 2116 n}{n}$$

Aubert considère les fréquences Raman ν caractéristiques des Carbures cyclaniques sans chaîne latérale,

n	5	6	7	8
τ en minutes.	44	—316	—573	—766
ν cm ⁻¹	889	801	729	700

Graphiquement, la courbe $\nu = f(\tau)$ est très sensiblement une droite.

En posant :

$$\nu = a \tau + b$$

il vient si l'on écrit que la somme des carrés des écarts est minima :

$$(2) \quad \nu = 0.2266 \tau + 868$$

On a alors :

n	5	6	7	8
τ en minutes	44	—316	—573	—766
ν calculé	878	797	738	695
ν expérimental ...	889	801	729	700

L'écart minima entre le calcul et l'expérience est de 1,3 %.

Aubert en conclut que la fréquence caractéristique Raman du noyau semble une fonction linéaire de la tension τ due à la déviation des valences du carbone.

Et la relation expérimentale énoncée par MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil, à savoir :

$$n \nu^2 = 38,5.10^5$$

n'est qu'un cas particulier de la formule (2) liant la tension τ du noyau du carbure étudié à la fréquence caractéristique Raman.

Nous avons voulu essayer de vérifier si cette même loi ne pouvait pas s'étendre au cas des cétones cyclaniques qui nous occupent.

Aussi avons-nous dressé le tableau ci-après.

Cyclopentane	889	39,51	
Cyclopentanone	811	36,94	3,8 %
Cyclohexane	801	38,49	
Cyclohexanone	790	37,44	2,8 %
Cycloheptane	729	37,20	
Cycloheptanone	697	34,00	10,3 %
Cyclooctane	700	39,20	
Cyclooctanone	701	39,31	3,4 %

Cette loi donnée dans le cas des carbures cyclaniques à 6 % près, semble ici vérifiée :

à 3 % près dans le cas du cycle en C_5	
à 2,8 % » » » C_6	
à 3,4 % » » » C_8	

mais elle ne paraît plus être vérifiée dans le cas du cycle en C_7 qu'à 10,3 % près.

Ceci semble probablement être dû au fait que dans le cas des cétones cyclaniques, les vibrations de la molécule d'oxygène s'additionnent aux vibrations des molécules de carbone et d'hydrogène sans qu'il soit possible de se rendre compte du phénomène total.

IV. — Le tableau général d'ensemble met encore en évidence une raie dans la région 1440, 1445 caractérisant le groupement ($-\text{CH}_2$). Cette raie demeure invariable dans la même région et avec la même intensité dans tous nos spectres.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- (1) PIAUX (M.L.), *C. R.* 197, 1933, t. 2, p. 1647.
- (2) Mlle BIQUARD, *C. R.* 204, 1937, t. 1, p. 1721.
- (3) Mlle BIQUARD, *C. R.* 206, 1938, n° 24, p. 182.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Obtention des Cétones cyclopentaniques.

- (4) GODCHOT et TABOURY, *Ann. de Chimie et Physique* (8), t. 26, p. 41-54, 5 1912.
- (5) RICHAUD (R.), *Thèse Faculté Pharm. Montpellier*, 1934, p. 20.
- (6) BLANC, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1908, t. 3, p. 779.
- (7) BOEDTKER, *Journ. Pharm. et Chim.* (8) 1932, t. 15, p. 225.
- (8) PIAUX (M.L.), *C. R.*, 1933, t. 2, p. 1647.
- (9) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3, p. 437.

CHAPITRE III

Obtention des Cétones Acetyl Cyclohexaniques

- (10) DARZENS, *C. R.* 144, 1907, I, p. 1124.
- (11) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1903, 29, p. 1051.
- (12) HELL et SCHAAL, *Berichte*, 40, 4163.
- (13) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, 29, p. 1052.
- (14) TARBOURIECH, *Thèse Fac. Sc. de Paris*, 1912, p. 19.
- (15) MEERWEIN, *Ann. der Chem.*, 396, 1913, p. 200.
- (17) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, t. 203, 1936, 2, p. 1042.
- (18) WALLACH, *Ann. der Chem.*, 1924, t. 436, p. 202.
- (19) ZELINSKY, *D. Ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1532.
- (20) GODCHOT, MOUSSERON, RICHAUD, *Thèse Fac. Ph. M.*, 1934.
- (21) RUPE, *Ann. der Chem.*, 1924, t. 436, p. 202.
- (22) MARKOWNIKOFF et V. SMIRNÔF, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1908-2, p. 1628, et *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. 39, p. 1-6, 1907.
- (23) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, t. 203, 1936, 2, p. 1042.
- (24) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, t. 204, 1937, p. 77.
- (25) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, t. 204, 1937, p. 77.
- (26) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, t. 204, 1937, p. 733.

CHAPITRE IV

Obtention des Cétones cycloheptaniques.

- (27) ARPPE, *Ann. Chim.*, 120, 288 ; 124, 69.
- (28) MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1899 (3), 21, 1061.
- (29) GAUTHER et HEIL : *Berichte*, 14, 1881, p. 1545.
- (30) BLAISE et KOEHLER, 1909, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, p. 689.
- (31) BOUSSINGAULT, *LIEB. Ann.*, 1836, t. 19, p. 308.
- (32) TILLEY, *LIEB. Ann.*, 1841, t. 39, p. 166.
- (33) DALE, SCHORLEMMER, *LIEB. Ann.* 1879, t. 199, p. 147.
- (34) MARKOWNIKOFF, *J. F. Pr. Ch.* (2) 49, 412.
- (35) WISLICENUS, *LIEB. Ann.* 1893, t. 275, p. 309.
- (36) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 (4), t. 3, p. 778.
- (37) DAY, KON et STEVENSON, *Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 642.

- (38) RUZICKA et BRUGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 339 et 499.
- (39) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *Publ. scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, 1932, n° 7.
- (40) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.* 188, 1929, t. I, p. 794.

CHAPITRE V

Obtention de la cyclooctanone.

- (41) MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 21, 1899, p. 1061.
- (42) WALLACH, *Annalen* 352, p. 146.
- (43) WILLSTATTER et WASER, *Berichte*, 44, p. 3435.
- (44) RUZICKA, *Helv.*, 9, p. 347, 1926.
- (45) BERNOULLI, *mémoire*, p. 26.
- GODCHOT, Mlle CAUQUIL, BERNOULLI, *Congrès de Prague Chimie et Industrie*, juin 1933, p. 1019.
- GODCHOT, Mlle CAUQUIL, *C. R.* 1930, t. 190, p. 642.

DEUXIÈME PARTIE

- (46) RAMAN, *Nature* 1928, 121, 501.
- (47) BOURGUEL et PIAUX, *Effet Raman*.
Traité de Chimie organique, par GRIGNARD, t. II, p. 434.
- (48) KOHLRAUSH, *Der Smekal Raman Effekt* 337.
- (49) CABANNES et DAURE, *C. R.* 1928, 186, 1533.
- (50) DAURE, *Thèse doctorat Faculté Sciences Paris*, 1929.
- (51) FABRY et BUISSON, *Recueil des Constantes physiques*, tableau 176, 1913. *Paris, Soc. fr. de Phys.*

TROISIÈME PARTIE

- (52) PIAUX (M.L.), *C. R.* 197, 1933, 2, p. 1647.
- (53) Mlle D. BIQUARD, *C. R.* 204, 1937, n° 1, p. 1722.

QUATRIÈME PARTIE

- (54) REITZ, *Z. physik Chemie*, B. 38, 1937, p. 384.
 - (55) Mlle D. BICUARD, *C. R.* 206, 1938, n° 24, p. 1825.
 - (56) KOHLRAUSCH, *Der Smekal Raman Effekt*, p. 314.
 - (57) GODCHOT, Mlle CAUQUIL, CANALS, *C. R.* 194, 1932, n° 1, p. 1575.
 - (58) AUBERT (Marius), *C. R.* 203, 1936, n° 2, p. 661.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
PLAN	II

PREMIÈRE PARTIE

OBTENTION DES MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE I

Obtention des cétones cyclopentaniques.

I. — Cyclopentanone	15
II. — Homologues méthylés de la cyclopentanone	17
1) Méthyl ₂ cyclopentanone	17
2) Méthyl ₃ cyclopentanone	18

CHAPITRE II

Obtention des cétones cyclohexaniques.

I. — Cyclohexanone	19
II. — Homologues méthylés de la cyclohexanone	19

CHAPITRE III

OBTENTION DES CÉTONES ACETYLCYCLOHEXANIQUES

I. — Acétyleyclohexane	22
II. — Homologues méthylés de l'acétylcyclohexane	29
1) diméthyl _{1,3} cyclohexylcétones actives	32
2) » » inactives	45
3) diméthyl _{1,4} acétylcyclohexane	48

CHAPITRE IV

OBTENTION DES CÉTONES CYCLOHEPTANIQUES

I. — Cycloheptanone	57
a) Acide subérique	57
b) Subérone	59
II. — Homologues méthylés de la cycloheptanone.....	66
a) Méthyl ₂ cycloheptanone	66
b) Diméthylcycloheptanone	70
c) Triméthyl _{2,2,4} cycloheptanone	71
α) Active	71
β) Inactive	72
Triméthyl _{2,2,5} cycloheptanone	73
2) Homologues éthylés.....	74
a) Éthylcycloheptanone	74
b) Diéthylcycloheptanone	78

CHAPITRE V

OBTENTION DES CÉTONES CYCLOOCTANIQUES

I. — Cyclooctanone	84
II. — Dérivé monométhylé de la cyclooctanone	91

II^e PARTIE

L'EFFET RAMAN

Généralités	96
Caractères essentiels de l'Effet Raman	98
Appareillage - Technique	99

III^e PARTIE

I. — Spectres des cétones cyclopentaniques	106
II. — Spectres des cétones cyclohexaniques	107
III. — Spectres des cétones acétylcyclohexaniques	108
IV. — Spectres des cétones cycloheptaniques	114
V. — Spectres des cétones cyclooctaniques	121

IV^e PARTIE

Interprétation des Résultats	123
CONCLUSIONS	123
BIBLIOGRAPHIE	133
TABLE DES MATIÈRES	137

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Obtention industrielle des métaux alcalins

Vu et approuvé :

Montpellier, le 7 Juillet 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marcel GODECHOT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 7 Juillet 1938

*Le Recteur d'Académie
de Montpellier :*

PARISELLE.

